Chemiſche
Abhandlungen.
v. Pleischl.
1824.

Digitized by Google

Chem
24 - 1

Digitized by Google

Digitized by Google

R

Digitized by Google

Bemerkungen über einige Bereitungsmethoden des oxydirten Stickgases und insbesondere über die von Hn. Grouvelle vorgeschlagene,

vom

Professor A. Pleischl

in Prag.

Am reinsten erhält man das oxydirte Stickgas, Stickstoffoxydul, oxydulirtes Salpeterstoffgas, oder Azotprotoxyd aus dem salpetersauren Ammoniak, zu dessen Bereitung eine von Salzsäure völlig befreite Salpetersäure angewendet wurde.

Berthollet und Humphry Davy *) haben die Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks näher beschrieben und letzterer, Berzelius und Ure die Zusammensetzung dieser Verbindung näher untersucht.

Bei aufmerksamer Vergleichung der von H. Davy angeführten Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks, und besonders des Verhaltens desselben bei der Bereitung des oxydirten

*) Researches u. s. w. Untersuchungen über das oxydirte Stickgas. Aus dem Engl. übersetzt. Lemgo 1812. — Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft. Aus dem Englischen übersetzt von Friedr. Wolff. Berlin 1814.

Bayerische Staatsbibliothek München

Digitized by Google

Stickgases mit der Wirklichkeit, ſtieſs ich auf einige Dinge, die mir einer nähern Erörterung nicht unwürdig zu ſeyn ſchienen.

Davy führt (S. 85.) aus einer Reihe von Verſuchen mit verſchiedenen Salzen (compacten, faſerigen und prismatiſchen) folgende Reſultate an:

1) „Compactes oder trocknes ſalpeterſaures Ammoniak erleidet bei einer Wärme unter 260° wenig oder gar keine Veränderung.“

2) „Bei einer Temperatur zwiſchen 270° und 300° ſublimirt es ſich langſam ohne zerſetzt oder flüſſig zu werden.“

3) „Bei 320° wird es flüſſig, zerſetzt ſich und fährt fort ſich langſam zu ſublimiren, ſo daſs es alſo ohne Zerſetzung in den flüſſigen Zuſtand weder übergeht, noch darin beharrt.“

4) „Bei einer Temperatur zwiſchen 340° und 480° zerſetzt es ſich ſchnell.“

Dagegen finde ich Einiges zu bemerken, da ich bei öfteren Darſtellungen des Azotprotoxydes aus dem ſalpeterſauren Ammoniak ein anderes von dem hier angeführten etwas abweichendes Verhalten beobachtete.

Mein Apparat war ſo vorgerichtet:

Eine kleine Tubulatretorte ſtand mit dem Queckſilberapparat durch eine Zuleitungsröhre in Verbindung; durch den Tubus wurde das vorher wohl getrocknete compacte ſalpeterſaure Ammoniak eingefüllt, und jetzt ein Thermomèter, deſſen Kugel in das ſalpeterſaure Ammoniak reichte, in den Tubus der Retorte befeſtigt und alles luft-

Digitized by Google

dicht lutirt. Die Erwärmung geschah mittelst einer Weingeistlampe. Man hatte also die Vermehrung oder Verminderung der Temperatur, und somit auch den Gang des Processes so ziemlich in seiner Macht, daher auch die Möglichkeit die Veränderungen des salpetersauren Ammoniaks, so wie die Temperatur, bei welcher sie eintraten, genau zu beobachten.

Mir war es nicht einleuchtend, wie in einem Apparat, in welchem der Verflüchtigung kein zu groſses Hinderniſs gesetzt ist, das salpetersaure Ammoniak, welches sich nach Davy unter denselben Umständen schon bei einer Temperatur zwischen 270° und 300° sublimirt, ohne zersetzt oder flüssig zu werden, und erst bei 320° flüssig und zersetzt wird, eine Zerlegung erleiden soll; ich glaube die Ursache dieses Widerspruches in dem Umstande zu finden, daſs Davy seine Retorte mit salpetersaurem Ammoniak ganz voll füllte, daher die einzelnen Momente des Processes nicht genau beobachten konnte. Ich nahm weniger, und bedeckte nur den Boden der Retorte mit dem Salze und beobachtete Folgendes:

Bei + 45° R. fing das vorher wohl getrocknete salpetersaure Ammoniak an, am Boden der Retorte flüssig zu werden; nach mehreren Minuten als das Thermometer

+ 86° R. zeigte, war die ganze Masse flüssig;

beim + 120 R. zeigten sich weiſse Dämpfe, welche sich an den Wänden der Retorte,

Digitized by Google

vorzüglich am Gewölbe derselben nach und nach niederschlugen, und als Tröpfchen herab rannen;

bei + 140° R. wallte die ganze Masse gleichförmig. Als das Thermometer

bei + 180° R. stand, war die Retorte mit Wasserdunst ganz angefüllt, und die flüssige Methode kochte;

bei + 190° R. zeigte sich das Vorhandenseyn des oxydirten Stickgases in der entweichenden Luft dadurch, daſs ein glimmender Docht in derselben mit heller Flamme wieder aufloderte.

Bei + 198° R. war die Entwickelung des oxydirten Stickgases im besten Gange, bei welcher Temperatur das Thermometer auch durch viele Minuten stehen blieb. — Unglücklicher Weise bekam das Retörtchen vor Beendigung der Operation am Boden einen Sprung.

Nachdem der Apparat abgekühlt und aus einander genommen war, zeigte sich im Hälse der Retorte prismatisch krystallisirtes salpetersaures Ammoniak, sogar in der Zuleitungsröhre bemerkte ich weiſse Flecken vom salpetersauren Ammoniak, auch das Thermometer, so weit es sich in der Retorte befand, war mit geschmolzenem salpetersauren Ammoniak beschlagen.

Oft bereitete ich früher oxydirtes Stickgas, um die wesentlichen Eigenschaften desselben den

Digitized by Google

Zuhörern zu zeigen, aber niemals sprang die Retorte, es war mir daher das Springen derselben gerade jetzt um so unangenehmer; ich konnte die Ursache nur darin finden, daſs ein Wassertropfen an den Wänden der Retorte herabrieselnd bis auf den am meisten erhitzten Boden gelangte, dort ungleichförmige Zusammenziehung der Glasmasse und somit Springen derselben veranlaſste. Bei Wiederholung des Versuches setzte ich das Retörtchen in ein Sandbad; übrigens waren alle Umstände wie vorhin.

Bei + 65° R. wurde das Schmelzen des Salzes sichtbar, wahrscheinlich begann dieses am Boden schon früher wie gestern bei + 45° R., konnte aber nicht gesehen werden. Als das Thermometer

+ 85° R. Temperatur anzeigte, erschienen wenige Dämpfe in der Retorte; der in der Retorte befindliche Theil des Thermometers fing an, weiſs beschlagen zu werden;

bei + 90° R. war die ganze Masse flüssig;

bei + 125° R. zeigten sich Blasen und einfangendes weniges Wallen;

bei + 150° R. war die Retorte ganz mit Dämpfen angefüllt, man konnte jetzt nicht hineinsehen;

bei + 183° R. war die Retorte ganz beschlagen, und Wassertröpfchen zeigten sich an den Wänden der Retorte und im Retortenhalse;

bei + 190° R. entzündete sich ein glimmendes Kerzchen in der aufgesammelten Luft zwar noch nicht, glühte aber sehr lebhaft darin fort, wodurch die Gegenwart des oxydirten Stickgases angezeigt wird;

bei + 198° R. entwickelte sich eine Luft, in welcher der glimmende Docht eines Kerzchens mit heller Flamme aufloderte. Die Weingeistlampe wurde einige Minuten entfernt, das Thermometer sank auf

+ 195° R. zurück, und sogleich hörte die Gasentwickelung auf. Als die Lampe wieder darunter gestellt worden, zeigte sich die Gasentwickelung auch bald wieder, ging ruhig gleichförmig und ziemlich rasch vor sich, als das Thermometer

+ 205° R. zeigte und bei diesem Grade einige Zeit stehen blieb.

Auch dieſsmal fand sich in der Retorte und an demjenigen Theile des Thermometers, der in dem Retörtchen eingesenkt war, sublimirtes geschmolzenes salpetersaures Ammoniak, welches daran gelassen 96 Stunden feuchter Luft ausgesetzt blieb, aber keine Feuchtigkeit anzog, wenigstens konnte das Gefühl der Finger keine bemerken, allein nach einigen Tagen fand man das Salz ganz zerflossen.

Digitized by Google

Salpetersaures Ammoniak geht also ohne Zersetzung zu erleiden in den flüssigen Zustand über, beharrt darin, und kann sogar bis zum Aufwallen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Das erhaltene Gas war farbenlos, durchsichtig, wie die atmosphärische Luft; ein glimmender Docht loderte in demselben mit heller weiſser Flamme auf, und brannte darin lebhaft fort; heftig brennender Schwefel und Phosphor brannten darin fort, schwach brennend hinein gebracht verloschen sie darin; eine Stahlfeder mit Feuerschwamm an der Spitze glühend gemacht, war ich dieſsmal nicht so glücklich zum Brennen zu bringen, obschon ich dieſs oft im Stickstoffoxydul bewerkstelligte.

Bei der Untersuchung im Volta'schen Oxymeter über gekochtem Wasser nahm ich auf 100 Raumtheile oxydirtes Stickgas 100 Raumtheile Hydrogen und fand im 1sten Versuch 105 Raumtheile Rückstand; im 2ten 104, im 3ten 103; im 4ten, wo ich 200 Raumtheile oxydirtes Stickgas mit 200 Raumtheilen Hydrogen vermengt durch den elektrischen Funken entzündete, 203 Raumtheile Rückstand. Der erste dieser Versuche stimmt mit den Versuchen Davy's *) sehr nahe zusammen; denn Davy erhielt, als er 46 Maaſs Wasserstoffgas mit eben so viel oxydirtem Stickgase entzündete, im Rückstaud 49 Raumtheile Gas, also von 100 oxydirten Stickgas 106,5; in

*) Untersuchungen des oxydirten Stickgases u. s. w. Erster Th. S. 269. Versuch 3 u. 4.

einem andern Versuch lieſsen 40 Maaſs Wasserstoffgas mit 39 Maaſs oxydirtem Stickgas entzündet 41 Maaſs Gas im Rückstand, also auf 100 berechnet 105,1. Indessen muſs ich bemerken, daſs meine Resultate von den Davy'schen darin bedeutend abwichen, daſs Davy dieses rückständige Gas für bloſses Azot erklärt, während ich in dem rückständigen Gas noch Hydrogen fand, was bei Davy der Fall nicht war, denn er sagt ausdrücklich, daſs sich das rückständige Gas mit Oxygen nicht mehr entzündete, während der Gasrückstand von jedem meiner der bisher angeführten und der noch später anzuführenden Versuche durch flammende Körper in Berührung mit atmosphärischer Luft sich entzündete und mit leichter Flamme verloderte, mithin noch unverbrauchtes Hydrogen enthielt. — Nimmt man an, wogegen nichts einzuwenden seyn dürfte, daſs das Oxygen des oxydirten Stickgases sich mit dem Hydrogen zu Wasser in dem Verhältnisse von 1 Raumtheil Oxygen zu 2 Raumtheilen Hydrogen verband, so geht der Oxygengehalt des oxydirten Stickgases daraus hervor, und würde für die ersten drei Versuche 32 Raumtheile im Durchschnitt und für den 4ten Versuch $32\frac{5}{6}$ Raumtheile betragen.

Freilich kann und wird man einwenden, daſs hierbei auf die Ausdehnung des Azots keine Rücksicht genommen wurde, da doch im oxydirten Stickgase 1,00 Maaſs Azot mit 0,50 Maaſs Oxygen zu 1,00 Maaſs verdichtet vorhanden sind. Das ist allerdiugs wahr, allein wie kommt es aber, daſs bei dieser Zusammensetzung des oxydirten

Stickgases Hydrogen übrig bleiben konnte? Es hätten sich ja die 1,00 Raumtheile Hydrogen mit den 0,50 Rtheilen Oxygen gänzlich zu Wasser verbinden sollen. Ich bedaure recht sehr, daſs ich bei den Versuchen zugleich die Menge des übrig gebliebenen Hydrogens nicht bestimmte, uud jetzt nicht Zeit habe, diese Versuche zu wiederholen.

Berechnet man unter obiger Voraussetzung nach den Ergebnissen der Versuche die Gewichtsmengen der Bestandtheile des Azotoxyduls, so erhält man für den 4ten Versuch in 100 Gewichtstheilen

	Azot	64,24
	Oxygen	35,76
		100,00

für die andern 3 Versuche:

	Azot	65,109
	Oxygen	34,891
		100,000

Damit Jedermann im Stande sey, sich von der Richtigkeit meiner Resultate zu überzeugen, so setze ich die Umstände, unter welchen ich arbeitete, hieher.

Der Barometerstand war $0,^{m}7386^{0}$; Temperatur des Quecksilbers im Barometer $+ 5^{0}$ R; Temperatur des oxydirten Stickgases $+ 16^{0}$ R.

Nach vorgenommener Correction des Niveau's, der Temperatur des Mercurs im Barometer, des Barometerstandes und der Temperatur erhielt man bei der Berechnung des Raumes auf das Gewicht vorstehende Resultate.

Digitized by Google

Obschon ich über Wasser arbeitete, so glaube ich doch meinen Versuchen einiges Zutrauen schenken zu dürfen, und gestehe, daſs ich absichtlich gut ausgekochtes Wasser als Sperrflüssigkeit wählte, um zu sehen, wie nahe diese Versuche mit denjenigen ausgezeichneter Chemiker, welche über Quecksilber arbeiteten, übereinstimmen würden; zugleich muſs ich aber auch bemer-

	Davy 1)	2)	Fourcroy, Vauquelin, Thenard 3)	Berzelius 4)	5)
Azot	63,415	63	59,43	63,72	63,93
Oxygen	36,585	37	40,57	36,28	36,07

Darnach berechnetes Aequivalent für das

Azot	173,336	170,27	146,487	175,63	177,238

1) Elemente des chemischen Theils der Naturwissenschaft. Aus dem Englischen übersetzt von Friedr. Wolff. S. 91 und 232. Berlin 1814.

2) Chemische und physiologische Untersuchungen über das oxydirte Stickgas u. s. w. Aus dem Englischen übersetzt. Lemgo 1812. Th. 1. S. 99 u. 302.

3) Daselbst II. Theil. S. 303.

4) Elemente der Chemie der unorganischen Natur.

5) Alphabetische Tafeln über das Atomengewicht u. s. w. Uebersetzt von K. A. Blöde. Dresden 1820. S. 56.

ken, daſs die Verpuffung so schnell als möglich eingeleitet wurde, um die Absorption des Gases durch das Wasser zu verhüten.

Zur vergleichenden Uebersicht erlaube ich mir, hier das Bestandtheilverhältniſs des Azotprotoxydes nach der Angabe einiger Chemiker zusammenzustellen.

Gay Lussac 6)	Deimann	Döbereiner 7)	Döbereiner 8)	Pleischl
63,72	62,5	61,54	64,286	64,24
36,28	37,5	38,46	35,714	35,76

Azot, das Oxygen = 100 gesetzt.

175,634	166,66	160,1	180,0	179,64

6) Gilbertt's Annalen B. 36. S. 36.

7) Schweigger's Journal B. 14. S. 218.

8) Beiträge zur Proportionslehre. 1. Heft. S. 2. Jena 1816.

Digitized by Google

Der Unterschied zwischen meinem Resultate und denen Anderer beträgt in 100 Gewichtstheilen:

		Unterschied in 100 Gewichtstheilen. Ich erhielt	
Nach Davy . . .	1.	0,825	mehr
	2.	1,24	desgl.
Fourcroy, Vauquelin und Thenard .	3.	4,81	desgl.
Berzelius . . .	4.	0,52	desgl.
	5.	0,31	desgl.
Gay Lussac	6.	0,52	desgl.
Deimann		1,74	desgl.
Döbereiner . .	7.	2,70	desgl.
	8.	0,046	weniger

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daſs die von mir erhaltenen Resultate, die ich in Gegenwart meiner Zuhörer so aufzeichnete, wie sie der Versuch gab, wenn darnach die Verhältnisse der Bestandtheile des oxydirten Stickgases berechnet werden, ziemlich nahe mit der Angabe von Berzelius (5.) übereinstimmen, am meisten aber mit der letzten Angabe Döbereiners (8.) übereinkommen; zugleich ersieht man auch, daſs die von mir gefundenen Verhältnisse nicht so bedeutend von den Verhältnissen Anderer abweichen, als diese unter einander.

Berechnet man nach diesen Bestandtheilverhältnissen die *Aequivalente* in dem oxydirten Stickgas nach der Annahme, daſs in demselben 1 Antheil, (Verhältniſs, Differential, Mischungsgewicht,) Oxygen mit 1 Antheile Azot verbun-

den sey, so erhält man die abweichenden Zahlenverhältnisse, wie ich sie oben gleich beigesetzt habe, woraus ebenfalls hervorgeht, daſs sich mein Resultat nicht zu weit von der für das Azot angenommene Zahl = 175,4 und nach Berzelius 177,26 entferne.

Mit gekochtem Wasser zusammengebracht wurde die Luft absorbirt, und zwar hatten nach 24 Stunden bei öfters wiederholtem Schütteln 100 Raumtheile Wasser 63,33 Raumtheile Gas aufgenommen; nach 48 Stunden betrug die Menge des von 100 Raumtheilen Wasser absorbirten Gases 70,83 Raumtheile, also nahe 71, die Temperatur des Zimmers wechselte binnen dieser Zeit von + 12° bis 16° R. der Barometerstand von $0,^{m}7386$ bis $0,^{m}7420$ und die Temperatur des Mercurs im Barometer von + 4° bis 5° R.

Nachdem bei öfter vorgenommenem Schütteln nach längerer Zeit keine Gasabnahme mehr bemerkt wurde, untersuchte man das rückständige Gas in Volta's Oxymeter und fand in 100 Raumtheilen desselben 30 Raumtheile Oxygen; das Wasser hatte einen süſslichen Geschmack erhalten.

Bei dieser Gelegenheit versuchte ich auch das Verhältniſs zwischen Wasser und Salpetersäure zu finden, wenn Stickstoffoxydul mittelst Zink und verdünnter Salpetersäure bereitet werden will.

Da H. Davy in seinem öfter schon angeführten Werke Manches noch unbestimmt läſst, und Fourcroy, Vauquelin und Thenard, im Anhange dazu II. Th. S. 306 die Verdünnung

nach dem sehr unzuverlässigen Beaumé'schen Aräometer angeben, und alle übrigen Schriftsteller, worunter Grotthuſs *) insbesondere, nur rathen, *recht stark verdünnte* Salpetersäure zu nehmen, bei der gewöhnlichen Temperatur und sehr langsam die wechselseitige Einwirkung geschehen zu lassen, so wollte ich hier etwas Bestimmteres finden.

Mein Apparat bestand in einer kleinen zweihälsigen Woulfe'schen Flasche; in dem einen Halse war das gekrümmte Entbindungsrohr, in dem zweiten eine an beiden Enden offene Glasröhre luftdicht befestiget, durch welche ich von Zeit zu Zeit Salpetersäure nachgieſsen konnte, ohne den Apparat auseinander legen zu müssen.

Ich nahm Salpetersäure, deren Eigengewicht 1,2 bei der Temperatur + 14° R. oder 17,5° C. betrug; davon nahm ich 1 Gewichtstheil auf 20 Gewichtstheile destillirten Wassers, und brachte Zink in Stücken hinein; die Zimmertemperatur wechselte zwischen 12° und 15° R.; die Einwirkung war sehr unbedeutend. Es zeigten sich wohl an den Zinkstückchen Bläschen, welche sich aber nur beim Schütteln losmachten, und so wenig betrugen, daſs nicht eine einzige Gasblase in den Quecksilberapparat übertrat.

Nach 24 Stunden wurde noch ein Gewichtstheil Salpetersäure zugesetzt, worauf die Gasentwickelung zunahm, aber noch immer so gering war, daſs das Gas vom Wasser absorbirt wurde,

*) Aequivalenten-Tafeln u. s. w. Nürnberg 1821.

Digitized by Google

und nicht in den Mercurapparat gelangte. Nach 24 Stunden, als noch keine Gasansammlung bemerkt wurde, setzte man wieder 1 Gewichtstheil derselben Salpetersäure hinzu, so daſs jetzt auf 20 Gewichtstheile Wasser 3 Gewichtstheile Säure zugegen war. Jetzt erschienen die Luftbläschen zahlreicher und nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde war einige Luft in dem Gasometer angesammelt, welche ein glimmendes Kerzchen zwar nicht entzündete, aber auch nicht verlöschen machte. Jetzt wurde die Flüssigkeit ausgeleert, und auf 5 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil Salpetersäure von 1,2 Eigg. genommen; die Einwirkung war ziemlich langsam. Nach 48 Stunden hatte sich einige Luft angesammelt, in welcher ein glimmender Docht nur mit hellerem Glanze fortglühte.

Noch zu keinem entsprechenden Resultate gelangt, lieſs ich Zink und Salpetersäure erneuern und zwar auf 3 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil Salpetersäure nehmen und den Apparat luftdicht verschlieſsen. Jetzt erfolgte eine nicht unbedeutende wechselseitige Einwirkung des Zinks auf die Salpetersäure und umgekehrt, sie war ziemlich nahe so heftig, als wenn ein Paar Stückchen Zink in unsere Hydrogenzündmaschinen gethan werden, um sie wieder zu füllen. Ich fürchtete schon ein zu groſses Verhältniſs von Salpetersäure angewandt zu haben, doch beruhigte mich das langsame Erscheinen der Gasblasen und die Untersuchung der in dem Glascylinder angesammelten Luft; diese wurde zum Theil vom Wasser absorbirt, vermochte aber noch

nicht einen glimmenden Körper zu entzünden, welcher bloſs lebhaft darin fortglühte. Dieſs war ein hinlänglicher Beweis, daſs oxydirtes Stickgas sich zwar entwickelte, aber mit atmosphärischer Luft aus der Entbindungsflasche gemengt und verdünnt war. Binnen 2 Stunden sammelte sich eine Luft, welche farbenlos, durchsichtig wie atmosphärische Luft, mit dieser in Berührung keine Dämpfe, insbesondere keine rothen Dämpfe verbreitete, ein hineingebrachtes glimmendes Kerzchen mit heller Flamme wieder entzündete und vom Wasser in bedeutender Menge absorbirt wurde, also oxydirtes Stickgas war ohne Spur von Salpetergas. Die Temperatur der salpetersauren Flüssigkeit in der Entwickelungsflasche hatte sich während dieses Processes um einige Grade vermehrt. Nach vier Stunden erfolgte keine Gasentwickelueg mehr, ich lieſs daher wieder Salpetersäure in einem solchen Verhältnisse zusetzen, daſs auf 2,25 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil Salpetersäure vorhanden war, worauf die Gasentwickelung wieder eintrat.

Nimmt man an, daſs nach Herrn Meiſsners *) Tabellen eine Salpetersäure von 1,200 specifischem Gewicht bei + 17,5° C. in 100 Gewichtstheilen auf 72 Gewichtstheile Wasser 28 Gewichtstheile einer Salpetersäure enthält, deren Eigengewicht bei 17,5° C. = ist 1,560, so ist in dieser Säure 1 Gewichtstheil Salpetersäure von

*) Anfangsgründe des chemischen Theils der Naturwissenschaft von P. T. Meiſsner II. Band. S. 558.

Digitized by Google

1,56 Eigg. mit 2,57 Gewichtstheilen Wasser verdünnt; zu dieser so verdünnten setzte ich noch 3 Gewichtstheile Wasser hinzu, es waren also in der angewandten Salpetersäure, welche mit Zink oxydirtes Stickgas lieferte, auf 1 Gewichtstheil Säure von 1,56 Eigengewicht 5,57 Gewichtstheile Wasser zugegen und 4,82 Gewichtstheile Wasser, als 2,25 Wasser zur Verdünnung genommen wurden.

Da ich nun von der einen Seite die Grenze der gröſsten Verdünnung der Salpetersäure mit Wasser gefunden hatte, so wollte ich von der andern Seite auch in Erfahrung bringen, wie concentrirt denn die Salpetersäure angewendet werden dürfe, wenn daraus mittelst Zink oxydirtes Stickgas erhalten werden soll.

Ich nahm jetzt gleiche Gewichtstheile derselben Salpetersäure von 1,2 Eigg. und Wasser. Die wechselseitige Einwirkung war sehr rasch und heftig und alsogleich erfolgte Gasentwickelung, und schon nach einigen Minuten sammelte sich in der Glasglocke eine Luft, in welcher ein glimmendes Kerzchen sich schnell und mit knatterndem Geräusch entflammte. Befeuchtetes blaues Lackmuspapier in Berührung mit atmosphärischer Luft darüber gehalten, veränderte seine Farbe nicht im geringsten, und von rothen Dämpfen war keine Spur zu bemerken, selbst der Geruch konnte keine salpetrige Säure wahrnehmen. Das entwickelte oxydirte Stickgas war mithin frei vom Salpetergas.

Digitized by Google

Mein Apparat war dieſsmal klein, die angewandte Menge-Säure betrug nicht viel, war also bald gesättigt, daher erfolgte bald Abnahme der Gasentwickelung und endlich Stillstand. Die Temperatur im Entwickelungsgefäſse erhöhte sich wenigstens auf + 38° R. nach dem Gefühle der Hand zu urtheilen, denn als ich später die Operation unterbrach, weil die Entwickelung langsam vor sich ging, stieg das hineingebrachte Thermometer noch auf + 32° R.

Derselbe Versuch wurde in einer dreihalsigen Flasche wiederholt und ein Thermometer hineingestellt, um die Temperatur genauer zu bestimmen, auch Zink und Salpetersäure wurden gewogen.

Nach Berzelius ist die Zahl für das Zink = 806,45; für das Zinkoxyd (+ 200 Oxygen) = 1006,45; für die Salpetersäure = 677,26, zwei Antheile = 1354,52, daher für das salpetersaure Zinkoxyd $\ddot{Zn}\,\overset{:::}{N}^2$ = 2360,97.

Es brauchen also 806,45 Zink, um Zinkoxyd zu werden, 200 Oxygen; das oxydirte Stickgas enthält auf 177,26 Azot 100 Oxygen; die Salpetersäure enthält auf 177,26 Azot 500 Oxygen; sie kann daher, wenn sie in oxydirtes Stickgas und Oxygen zerfällt, 400 Oxygen an das Zink abtreten, welches aber nur 200 benöthigt, um Zinkoxyd zu werden; man braucht daher, um mit 806,45 Zink oxydirtes Stickgas zu erhalten, nur 338,63, also nur einen halben Antheil Salpetersäure. Ueberdieſs müssen aber noch 2 Antheile

Digitized by Google

Salpetersäure = (677,26 × 2 =) 1354,52 vorhanden seyn, um mit dem entstandenen Zinkoxyd (806,45 + 200 =) 1006,45 salpetersaures Zinkoxyd = 2360,97 zu bilden. Diese Berechnung gilt aber nur von der reinen wasserlosen Salpetersäure, wie sie nur in Salzverbindungen (nicht aber im abgesonderten Zustande) existirt; die concentrirte Salpetersäure, deren Gewicht 1,56 bei + 17,5° C. oder + 14° R. beträgt, enthält schon nach Davy *) 14 bis 15 Procent Wasser; nach Meiſsner **) enthält eine salpetrigsaure Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht (doppeltes Scheidewasser, welches ich zu diesen Versuchen verwendete) 35 Gewichtstheile Normalsäure von 1,56 Eigg. auf 65 Gewichtstheile Wasser; nach Davy enthält sie 33,01, und nach Dalton 25,04 Procent an der reinen sauren Masse.

Nehmen wir das vom Hn. Meiſsner durch den Versuch gefundene Resultat als das richtigere an, so enthält die angewandte Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in 100 Theilen

65 Gewichtstheile Wasser und
35 — — Normalsäure, welche schon nach Davy und Berzelius ***)
100

---

*) Anfangsgründe des chemischen Theils der Naturwissenschaft. S. 237.

**) Handbuch der allgemeinen und technischen Chemie. Tabelle 16. S. 857.

***) Alphabetische Tafeln u. s. w. S. 54.

Digitized by Google

aus 1 Aequivalent, Mischungsgewicht, Wasser
$= 112,435$ und

aus 1 Aeq. Mischungsgewicht,
Salpetersäure $= 677,26$

789,695

zusammengesetzt ist, daher sind in 100 Theilen der angewandten Säure nur 30 Gewichtstheile reine Säure zugegen, wie die Proportion 789,695 : 677,26 = 35 : x = 30 ergiebt. Es erfordern aber 806,45 Zink 338,63 reiner Salpetersäure, um Zinkoxyd und oxydirtes Stickgas zu geben, sie werden daher von der angewandten verdünnten Säure erfordern (30 : 100 = 338,63 : x =) 1128,766 Gewichtstheile, das gebildete Zinkoxyd braucht aber 1354,52 Theile reiner Salpetersäure, um damit salpetersaures Zinkoxyd zu geben; von der angewandten Salpetersäure werden also hiezu erfordert (30 : 100 = 1354,52 : x =) 4515,066 Gewichtstheile, im Ganzen müssen daher auf 806,45 Gewichtstheile Zink von der Salpetersäure 1,2 Eigg. genommen werden (1128,766 + 4515,066 =) 5643,832 Gewichtstheile, daher auf 100 Zink 699,836 Säure, welche mit gleicher Gewichtsmenge Wasser verdünnt werden muſs. Daſs ein Ueberschuſs von Säure angewandt werden müsse, um die Operation zu begünstigen, versteht sich von selbst. Ich nahm auf 100 Zink 2000 verdünnter Säure, und die Entwickelung erfolgte ziemlich bald. Binnen einer Viertelstunde stieg das Thermometer auf + 37° R., die aufgesammelte Luft entzündete einen glimmenden Körper

Digitized by Google

noch nicht, bewirkte aber ein lebhaftes Glühen desselben. Nach einer halben Stunde stand das Thermometer auf + 38° R. und blieb während der weitern Entwickelung dabei stehen. Das entwickelte Gas entflammte glimmende Körper ohne Geräusch mit heller Flamme und zeigte in Volta's Oxymeter über gekochtem Wasser geprüft 29 Raumtheile Oxygen in 100. Nach einer Stunde trat in das Gasgefäſs keine Luft mehr über, obwohl in der Entbindungsflasche Entwickelung noch sichtbar war. Es wurde im Ganzen genommen auch nicht viel oxydirtes Stickgas gewonnen.

Nun nahm ich die Salpetersäure von 1,2 Eigeng. ohne sie mit Wasser zu verdünnen; die Einwirkung erfolgte sehr rasch, die Gasentwickelung tumultarisch, die Temperatur stieg schnell, so daſs ich nach kurzer Zeit das Entwickelungsgefäſs mit der Hand ohne schmerzhafte Empfindung nicht anfassen konnte, Thermometer hatte ich dieſsmal vorsätzlich nicht angewandt. Aber das entwickelte Gas war ein Gemenge, anfangs von viel oxydirtem Stickgas und wenig Salpetergas, aber bald darauf von sehr wenig oxydirtem Stickgas und viel Salpetergas. Hier war ich also wieder an der Grenze.

Nun versuchte ich mit andern Metallen auf dieselbe Weise wie mit Zink, oxydirtes Stickgas zu erhalten.

Eisen. 3 Theile Wasser auf 1 Theil Säure; keine Gasentwickelung.

2 — — auf 1 Theil Säure; anfangs viel oxydirtes Stickgas mit wenig Salpeter-

gas, später viel Salpetergas und wenig oxydirtes Stickgas und endlich bloſses Salpetergas.

Blei. 1 Gewichtstheil Wasser auf 1 Gewichtstheil Säure; sehr langsame Entwickelung ohne Gasansammlung.

4 Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Salpetersäure anfangs mäſsig, später bis zum Kochen erwärmt, wurde erhalten bloſses Salpetergas.

Antimon verhielt sich ganz wie Blei.

Zinn. Mit verdünnter Salpetersäure erfolgte keine entsprechende Entwickelung; um einige einigermaſsen kräftigere Einwirkung zu erlangen, muſste die Salpetersäure von 1,2 Eigeng. genommen werden, wo dann anfangs eine nicht bedeutende Gasentwickelung sich zeigte, aber nach einer halben Stunde etwas schneller wurde, durch mehrere Stunden anhielt und im Verhältniſs des angewandten Zinns und der Salpetersäure eine unbeträchtliche Menge oxydirtes Stickgas lieferte.

Als das beste Verhältniſs fand ich: 1 Gewichtstheil Zinn in Stückchen auf 16 Gewichtstheile Salpetersäure. Wesentlich nothwendig ist es auf irgend eine Weise dafür zu sorgen, daſs die Temperatur der Flüssigkeit während der wechselseitigen Einwirkung nicht zu hoch steige, ich glaubte diesen Zweck am sichersten durch Anwendung einer gröſsern Menge Salpetersäure zu erreichen, in welcher sich die frei werdende Wärme vertheilt. Bei dem angegebenen Verhältnisse zeigte das Thermometer, als die Entwickelung am schnellsten vor sich ging, in einem Ver-

Digitized by Google

suche nicht mehr als 26° R.; gewöhnlich stand das Thermometer bei 25° R. — In einem andern Versuche, — wo ich, als schon bei demselben Verhältnisse von Zinn und Salpetersäure eine Zeit lang oxydirtes Stickgas sich entwickelt hatte, um die Operation zu beschleunigen, noch mehr, beinahe das doppelte Verhältniſs von Zinn zusetzte, — stieg die Temperatur bis auf + 35° R.; aber jetzt kam Salpetergas zum Vorschein, das Quecksilber wurde stark angegriffen, mit einer weiſsen Kruste bedeckt, welche bei der Untersuchung als salpetersaures Mercurprotoxyd erkannt wurde.

Um die Reinheit des erhaltenen Stickstoffoxyduls zu prüfen, wurden mehrere Portionen im Volta'schen Oxymeter mit Hydrogen verbrannt, und da ich bei der frühern Untersuchung über gekochtem Wasser arbeitend ziemlich richtige Resultate erhielt, so wendete ich auch dieſsmal ganz dasselbe Verfahren an, und erhielt im Anfange der Entwickelung, in 100 Raumtheilen, 29 Raumtheile Oxygen

später $30\frac{1}{3}$

$31\frac{1}{6}$

$31\frac{2}{3}$

$31\frac{5}{6}$

32

$32\frac{1}{3}$

$32\frac{2}{3}$

Die Temperatur des Zimmers, des Mercurs und des Wassers war + 19° R. oder 15,2° R., Barometerstand 0,7455 Metr. M. oder 27″ 5,9‴ Pari-

Digitized by Google

ser Fuſs-Maaſs, Temperatur des Mercurs im Barometer 9,1° R.

Zu Ende war jedoch in einigen Versuchen auch etwas Salpetergas vorhanden, wie der Umstand bewies, daſs befeuchtetes blaues Lackmuspapier von dem über Mercur aufgefangenen Gas keine Farbenveränderung erlitt, aber etwas, wiewohl sehr schwach geröthet wurde, als atmosphärische Luft hinzukam, und beim Oeffnen zwar keine röthlich gelben Dämpfe bemerkt werden konnten, aber der Geruch von salpetriger Säure wahrgenommen wurde; noch bestimmter erkannte ich die Gegenwart von Salpetergas durch einen Aufguſs von Braunkohl, der, in Berührung mit dem erhaltenen Gas, seine Farbe nicht veränderte, aber sobald atmosphärische Luft hinzugebracht würde, deutlich sich röthete, und den Gasraum verminderte; in drei andern Versuchen, in welchen die Temperatur 25° R. nicht überstieg, war auch die letzte Portion noch rein.

Nun war noch übrig die von Grouvelle *) vorgeschlagene Darstellungsart des oxydirten Stickgases zu prüfen; er sagt, vom Chromcarbonat handelnd, Folgendes:

„Ein Gemenge von Salpeter und Salmiak „wirkt wie salpetersaures Ammoniak, denn es

*) Annal. d. Chim. et de phys. 17. 351 und Schweigger und Meinecke Journal 5. 237; und Trommsdorff's neues Journal der Pharmacie, Band 7. St. 1. S. 495.

„geschieht eine doppelte Zersetzung wegen der „Leichtigkeit, mit welcher das salpetersaure Am- „moniak sich in Gas verwandelt. Diese doppelte „Zersetzung findet jedesmal Statt, wenn man das „Nitrat eines solchen Metalls, welches mit Chlor „ein feuerbeständiges Chlorid bilden kann, mit „hydrochlorsaurem Ammoniak erhitzt."

„Man kann daher, um das Azotprotoxyd zu „erhalten, statt des salpetersauren Ammoniaks *) „salpetersaures Kali und hydrochlorsaures Ammo- „niak in einem zur vollständigen Zersetzung „schicklichen Verhältnisse anwenden, welches „ungefähr 3 Salpeter auf 1 Salmiak seyn dürfte, „wo zwar ein Ueberschuſs von Salpeter vorhan- „den ist, um die Sublimation des Salmiaks zu ver- „hindern."

Dieses Verfahren wäre allerdings bequemer und wohlfeiler, als das bisher befolgte durch Er- hitzen des salpetersauren Ammoniaks, wenn es wirklich oxydirtes Stickgas lieferte. Allein Berzelius hat gesehen, daſs, wenn das salpetersaure Ammoniak mit salzsäurehaltiger Salpetersäure bereitet wurde, also etwas Salmiak enthielt, anfangs Chlor sich entwickelte, und nach Grouvelle soll aus Salpeter und Salmiak oxydirtes

*) Was Grouvelle eigentlich versteht, wenn er sagt, nitrate d'ammoniaque caustique, weiſs ich nicht recht, indem es kein ätzendes salpetersaures Ammoniak giebt; wahrscheinlich will er den Geschmack dieser Verbindung bezeichnen, der jedoch nicht ätzend, sondern scharf, stechend bitter und unangenehm ist.

Stickgas erhalten werden. Das schien mir nicht recht mit einander vereinbar. Freilich könnte man sagen, es erfolge hier Umtausch der Bestandtheile und Bildung von salzsaurem Kali und salpetersaurem Ammoniak, welches letztere weiter in Wasser und oxydirtes Stickgas zersetzt wird. Ich beschloſs, um hierüber ins Reine zu kommen, die Natur zu fragen, deren Antwort ich hier vorlege.

Ich verfuhr nach der Vorschrift, nahm 3 Gewichtstheile Salpeter und 1 Theil Salmiak beide wohl getrocknet, lieſs alles fein pulvern, und durch Reiben zusammenmengen, und in einer mit dem Gasleitungsrohr versehenen gläsernen Retorte mittelst einer Weingeistlampe erhitzen.

Obschon der Salpeter mit Salmiak sehr gut gemengt worden war, so sah ich doch bald nach dem begonnenen Erhitzen, daſs sich der Salmiak vom Salpeter losmachte und theils an dem obern Theile der Retorte, theils in der pneumatischen Röhre sich ansetzte. Das Quecksilber, welches als Sperrflüssigkeit diente, wurde stark angegriffen; in dem übergegangenen Gas verloschen brennende Körper, anstatt daſs glimmende sich hätten entzünden sollen; es roch heftig und widrig, reizte zum Husten, befeuchtetes und blaues Lackmuspapier wurde schwach geröthet; durch atmosphärische Luft entstanden röthlich gelbe Dämpfe, welche das Lackmuspapier sehr stark rötheten; es wurde zum Theil vom Wasser absorbirt. Die zu verschiedenen Perioden des Versuches übergehende Luft wurde in verschiedenen Gefäſsen gesammelt und später untersucht, um zu sehen, ob

Digitized by Google

nicht verschiedene Gasarten zum Vorschein kommen würden, auch die Erhitzung mit der Weingeistlampe so lange fortgesetzt, bis keine Gasentwikkelung mehr wahrgenommen wurde, und die Retorte sich mit röthlich gelben Dämpfen anfüllte.

Die gläsernen Gefäſse, in welchen beim Anfang des Versuches das Gas angesammelt wurde, überzogen sich mit einem weiſslich grauen Körper, welcher auf glühende Kohlen gebracht, nicht verpuffte, im Wasser sich zum Theil auflöste, weder sauer, noch alkalisch reagirte, mit salpetersaurem Silber einen weiſsen, flockigen, käsigen, am Lichte violett werdenden, in Aetzammoniak leicht löslichen Niederschlag gab, und durch Aetzkali und Kalkwasser keine sichtbare Veränderung erlitt. Er wurde im Wasser gelöst, die filtrirte Flüssigkeit zum Trocknen abgedampft, der Rückstand mit Aetzkalk zusammengerieben, wobei sich Ammoniakgeruch entwickelte, welcher das durch Säuren geröthete Lackmuspapier blau, das Rosenpapier grün und das Curcumapapier roth färbte, und als ein in Salzsäure getauchter Glasstab genähert wurde, dichte weiſse Dämpfe verbreitete. Der im Wasser lösliche Theil des grauen Ueberzuges war also hydrochlorinsaures Ammoniak.

Der auf dem Filter gebliebene weiſsliche Rückstand wurde so lange gewaschen, bis das Waschwasser salpetersaures Silber nicht mehr trübte, jetzt mit Kalkwasser übergossen, färbte er sich augenblicklich schwarz, die durchfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, verursachte

Digitized by Google

in den Silber- und Mercurprotoxydsalzen häufige weiſse Niederschläge, der weiſsliche im Waſser unlösliche Körper war mithin Mercurprotochlorid, Calomel; das Ganze also ein Gemenge aus sublimirtem Salmiak und gebildetem Calomel. Der später entstandene weiſsliche Beschlag in den Gasgefäſsen verpuffte auf glühenden Kohlen schwach und gab mit destillirtem Wasser behandelt, eine wasserklare Flüssigkeit, welche weder sauer, noch alkalisch reagirte, und durch salpetersaures Silber nur sehr schwach getrübt wurde.

Aetzkali bewirkte einen gelblichen Niederschlag.

Kalkwasser bewirkte einen schwarzgrauen Niederschlag.

Chromsaures Kali bewirkte einen pomeranzenrothen Niederschlag.

Hydrothionsaures Ammoniak gab einen schwarzen Niederschlag.

Schwefelsäure in die weiſs beschlagene Glocke gebracht entwickelte einen Geruch nach salpetriger Säure, allein rothe oder weiſse Dämpfe wurden nicht bemerkt, als aber ein in Aetzammoniak getauchter Glasstab genähert wurde, entstanden weiſse Dämpfe.

Der im Wasser lösliche Theil war also salpetersaures, vielleicht salpetrigsaures Mercurprotoxyd und etwas Mercurdeuteroxyd; der auf ein Filter gebliebene weiſse Rückstand war Calomel.

Der im Halse der Retorte gefundene Sublimat gab auf glühende Kohlen dichte weiſse Däm-

Digitized by Google

pfe, mit Aetzkali gerieben Ammoniakdämpfe, welche rothes Lackmuspapier blau färbten, und auf die übrigen gefärbten Papiere ebenfalls alkalisch reagirten; im Wasser gelöst, bewirkte er in Silber- und Mercurprotoxydsalzen weiſse Niederschläge; er war also *hydrochlorsaures Ammoniak.*

Der am Boden der Retorte gebliebene Rückstand war geschmolzen, weiſs; verpuffte auf glühende Kohlen gebracht lebhaft; mit Aetzkalk zusammengerieben entwickelte sich kein Ammoniakgeruch; mit Schwefelsäure übergossen entwickelten sich weiſse Dämpfe, welche nach Salpeter- und Salzsäure rochen, ein darüber gehaltener in Ammoniak getauchter Glasstab veranlaſste die Bildung dichter weiſser Dämpfe; in der wässerigen Lösung verursachte salpetersaures Silber häufige weiſse Flocken, welche sich ganz wie Hornsilber verhielten.

Eine theilweise Zerlegung des Salpeters hat also allerdings hier Statt gefunden, denn in dem Rückstande fand ich keine Spur von Ammoniak, und doch war das Vorhandenseyn der Salzsäure augenscheinlich; sie muſste also an Kali gebunden gewesen seyn, es hatte sich daher *Kalinchlorid* gebildet.

Dieser Umstand mag Herrn Grouvelle zur Aufstellung seiner Meinung verleitet haben; daſs jedoch kein oxydirtes Stickgas in den Gasgefäſsen vorhanden war, folgt schon aus den früher angeführten Eigenschaften der erhaltenen Luft. Die zu verschiedenen Zeiten des Versuches aufgesam-

Digitized by Google

melte Luft zeigte im Wesentlichen dieselben Eigenschaften. In Volta's Oxymeter über Wasser mit gleichen (100) Raumtheilen Hydrogen gemengt, bewirkte der elektrische Funke keine Verpuffung, welche auch nicht erfolgte, als 100 Raumtheile atmosphärische Luft, deren Oxygengehalt vorher genau bestimmt war, hinzugesetzt wurden, wohl aber erfolgte Raumverminderung; erst als nochmals 100 Raumtheile atmosphärische Luft hinzugefügt wurden, erfolgte die Verpuffung. Diese Versuche wurden noch einigemal wiederholt und abgeändert angestellt, als Resultat ging daraus hervor, daſs die Gasart ein Gemenge aus *Chlor, Salpetergas* und *Azot* war.

Ich wiederholte diesen Versuch noch einmal über Quecksilber, und erhielt genau dieselben Resultate, welche bereits angeführt wurden, und zweimal, um das Quecksilber zu schonen, über warmen Wasser; die aufgefangene Luft entzündete auch hier glimmende Körper nicht nur nicht, sondern brachte lebhaft brennende zum Verlöschen, die Flamme wurde erst roth, verbreitete einen dicken Rauch und erlosch endlich mit einem grünen Lichte; der Geruch der Luft war heftig, sie reizte zum Husten, griff die Augen an, und verhielt sich in jeder Beziehung wie *Chlor*. Anfangs war die Gasentwickelung ziemlich tumultuarisch, später wurde sie etwas langsamer, dann hörte sie einige Minuten hindurch auf, die Retorte füllte sich mit röthlich gelben Dämpfen, die wieder durch das Wasser dringenden Luftblasen rochen nach salpetriger Säure, zum Beweise, daſs

schon der Salpeter zersetzt wurde. Der Versuch wurde unterbrochen.

Von der Unmöglichkeit, nach Grouvelle's Vorschlag oxydirtes Stickgas zu erhalten, jetzt vollkommen überzeugt, und durch die erhaltenen Resultate von dem Vorgange der wechselseitigen Einwirkung der Salzsäure und der Salpetersäure zur Bildung von Chlor, Salpetergas, Azot und Kalinchloryd belehrt, ging ich weiter, um das Verhalten des salpetersauren Ammoniaks mit salzsauren Salzen auf trockenem Wege kennen zu lernen.

Gleiche Gewichtstheile geschmolzener salzsaurer Kalk, Calcinchlorid und wohlgetrocknetes compactes salpetersaures Ammoniak wurden in einer Glasretorte erhitzt und über Mercur die Luft aufgesammelt.

Zuerst entwich atmosphärische Luft aus dem Apparat, bald darauf erschien eine Gasart, welche das Quecksilber dergestalt angriff, daſs an den Rändern des gläsernen Gefäſses ein dichter grauer Ueberzug sich bildete und es ganz undurchsichtig machte. Brennende Körper verloschen in der erhaltenen Gasart, sie besaſs einen unangenehmen, Augen und Nase reizenden Geruch, wie Chlor.

Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, bis die ganze Masse sich im Rothglühen befand. Als sich keine Luft mehr entwickelte, wurde der Apparat auseinander genommen; in der Entbindungsröhre fand man eine gelbliche Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften:

Digitized by Google

Blaues Lackmuspapier wurde stark und bleibend roth gefärbt; *salpetersaures Silber* verursachte einen häufigen weiſsen flockigen käseartigen Niederschlag, welcher im Aetzammoniak sich gänzlich auflöste und im Kurzen violett wurde. Aetzkali bewirkte keine sichtbare Veränderung, eben so wenig kleesaures Ammoniak.

Mit kohlensaurem Natron gesättigt und zum Krystallisiren hingestellt, bildeten sich Würfel und Rhomboëder, also salzsaures und salpetersaures Natron. Die Rhomboëder zerflossen nach einiger Zeit an der Luft. Die Flüssigkeit enthielt also Salzsäure und Salpetersäure.

Die aufgesammelte Luft, welche die Nacht hindurch über Mercur gestanden war, wurde weiter untersucht. Sie war farbenlos durchsichtig, wurde vom Wasser gar nicht verschluckt, röthete befeuchtetes blaues Lackmuspapier nicht, selbst dann nur sehr schwach und kaum bemerkbar, als atmosphärische Luft dazu gebracht wurde; brennende Körper verloschen darin zu wiederholtenmalen, später, als durch das öftere Oeffnen bei aufwärts gekehrter Mündung atmosphärische Luft eindrang, brannten sie darin fort, es muſste also eine Luft seyn, deren specifisches Gewicht von jenem der Atmosphäre nicht sonderlich verschieden ist.

100 Raumtheile in Volta's Oxymeter mit 100 Raumtheilen Hydrogen gemengt, wurden durch elektrische Funken bei wiederholtem Durchschlagen nicht verpufft, hierauf gemessen waren

von 200 Raumtheilen 192 übrig geblieben, also 8 Raumtheile verschwunden, und somit $2\frac{2}{3}$ Oxygen, ein zweites Mal fand man $3\frac{2}{3}$ verschwundenes Oxygen.

Wahrscheinlich ist hier das Oxygen durch eine andere Luft so verdünnt, daſs eine vollständige Verbindung desselben mit Hydrogen nicht möglich ist; ich setzte daher noch 100 Raumtheile atmosphärische Luft, deren Oxygengehalt vorher 21 Raumtheile gefunden wurde, hinzu; und jetzt bewirkte der elektrische Funke eine lebhafte Verpuffung.

Der Oxygengehalt wurde nun $27\frac{2}{3}$
$27\frac{1}{3}$
$28\frac{1}{3}$
$29\frac{1}{3}$

im Durchschnitt also 28,166 gefunden; davon 21 für die atmosphärische Luft abgezogen . . . 21,

bleiben 7,166 Raumtheile als *Oxygengehalt* in 100 Raumtheilen der untersuchten Luft, die übrigen 192,8 waren Azot.

Der *graue* Körper, welcher an den innern Wänden der Glasglocken sich vorfand, war *Calomel, Mercurprotochlorid*; denn als er mit destillirtem Wasser gerieben wurde, so trennte sich das mechanisch anhängende metallische Quecksilber, und im Wasser blieb ein feines, zartes, weiſses Pulver schwebend.

Digitized by Google

Um diesen fein zertheilten Körper von der Flüssigkeit zu trennen, sammelte ich ihn auf ein Filter. Die *durchfiltrirte Flüssigkeit* gab mit salpetersaurem Silber einen weiſsen käsigen Niederschlag, der sich im Aetzammoniak wieder auflöste und am Lichte violett wurde, also *Hornsilber* war; *Aetzkali* bewirkte darin keine sichtbare Veränderung, eben so wenig Kalkwasser, die Salzsäure war hier also nicht an Mercurdeuteroxyd gebunden, es hatte sich hier keine Spur von Mercurius sublimatus corrosivus gebildet.

Das *weiſse* auf dem Filter gesammelte *Pulver* mit *Kalkwasser* übergossen wurde *schwarz*, die durchfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt gab mit *salpetersaurem Silber* und *salpetersaurem Mercurprotoxyd weiſse Niederschläge*, das Ganze war mithin salzsaures Mercuroxydul, Mercurprotochlorid, Calomel.

Am Boden der Retorte blieb ein starrer, an der Luft sehr bald zerflieſsender Körper, welcher auf glühenden Kohlen nicht im geringsten verpuffte, rothes Lackmuspapier blau, Rosenpapier grün, Curcumapapier roth und Fernambukpapier blau färbte, also alkalisch reagirte, mit salpetersaurem Silber und salpetersaurem Mercurprotoxyd weiſse Niederschläge gab. Ich war anfangs geneigt, diesen Körper für basischen salzsauren Kalk zu halten, überzeugte mich aber bald, daſs die alkalische Reaction von vorhandenem ätzenden Kalke herrühre, welcher unter diesen Umständen seine Salzsäure verlor und daher ätzend wurde. Daſs dem so sey, beweist der Umstand,

Digitized by Google

daſs der angewandte geglühte salzsaure Kalk (Calcinchlorid) vorher gar nicht alkalisch reagirte, und der im Wasser aufgelöste Rückstand in der Atmosphäre sich bald mit einer weiſsen Haut bedeckte, welche von der Flüssigkeit getrennt mit Salzsäure aufbrauste, also kohlensaurer Kalk war.

In dem Retortenhalse hatte sich ein schönes weiſses Sublimat angelegt, welches der Geschmack schon als Salmiak erkannte, und die chemische Untersuchung bestätigte, denn Salzsäure wurde durch die bekannten Reagentien als Bestandtheil nachgewiesen, eben so Ammoniak, welches als das Sublimat mit Kalk gerieben wurde, sich durch den bekannten ausgezeichneten Geruch, durch

Blaufärben des rothen Lackmuspapiers
Grün – – – – Rosenpapiers,
Roth – – – – Curcumapapiers,
Blau – – – – Fernambukpapiers und durch

Verbreitung dichter weiſser Dämpfe, als ein in Salzsäure getauchter Glasstab genähert wurde, hinlänglich zu erkennen gab.

Aus den erhaltenen Resultaten folgt, daſs unter diesen Umständen das salpetersaure Ammoniak zwar gänzlich zersetzt wurde, aber keine Spur von oxydirtem Stickgas lieferte.

In der Retorte muſste Folgendes geschehen seyn:

Schon während des Abreibens und Einfüllens des Gemenges in die Retorte wurde es feucht, wodurch ein Theil des Calcinchlorids in salzsaures Salz verwandelt wurde; bei Einwirkung höhe-

Digitized by Google

rer Temperatur erfolgte wechselseitiger Austausch der Bestandtheile. Die Salzsäure verband sich mit Ammoniak aus dem salpetersauren Ammoniak zu Salmiak, die Salpetersäure mit dem Kalk zu salpetersaurem Kalk, welcher aber später bei höherer Temperatur wieder zersetzt wurde, und als ätzender Kalk in der Retorte blieb; der übrige gröſsere Theil des Calcinchlorids wirkte theils auf das Ammoniak, theils auf die Salpetersäure zersetzend, und umgekehrt, wodurch Chlor und Azot frei wurden und ein Theil blieb unverändert als Calcinchlorid zurück. Ein groſser Theil des Chlors verband sich mit Mercur zu Mercurprotochlorid.

Ich ging noch weiter, nahm gleiche Gewichtstheile getrocknetes *salpetersaures Ammoniak* und *salzsaures Kali*, verfuhr wie vorher und erhitzte die Retorte so lange, bis sie sich mit röthlich gelben Dämpfen füllte, glühte, und lange keine Gasblasen mehr in das Gasgefäſs übertraten. Die Resultate waren folgende:

Gasarten. Das Quecksilber war stark angegriffen wie vorher; Chlor und Azot erhalten, wie vorher mit salzsaurem Kalk; die Gasart verhielt sich im Volta'schen Oxymeter ganz so, wie vorher angeführt wurde.

In den Gasgefäſsen war wieder ein *grauer Ueberzug*. Man wusch ihn mit destillirtem Wasser ab. Die filtrirte Flüssigkeit wurde durch *salpetersaures Silber* nicht sichtbar verändert; durch Aetzkali und Aetzammoniak weiſs gefällt; hydrothionsaures Ammoniak bewirkte einen schwarzen chrom-

Digitized by Google

saures Kali einen zeisiggrünen Niederschlag; der durch Aetzkali bewirkte Niederschlag löste sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auf, wohl aber in Salpetersäure, und wurde jetzt daraus durch kohlensaures Kali und schwefelsaures Natron weiſs gefällt. Das Wasser hatte also ein Bleisalz aufgelöst, und zwar konnte das Bleioxyd nur an Salpetersäure gebunden seyn und muſste aus dem Quecksilber herrühren. Das übrige weiſsliche Pulver war Calomel.

Im Retortenhalse befand sich *sublimirtes* schön weiſses *hydrochlorinsaures Ammoniak*, und am *Boden* der Retorte ein weiſser geschmolzener blasiger Körper, der auf glühende Kohlen gestreut, lebhaft verpuffte, mit Kupferspänen gemengt und mit Schwefelsäure übergossen, anfangs einen Geruch nach Chlor, richtiger nach Königswasser, später nach salpetriger Säure verbreitete und eine *grüne* Flüssigkeit gab; mit Aetzkali gerieben entwickelte sich nicht die geringste Spur von Ammoniak. Im Wasser gelöst fällte er das salpetersaure Silber und Mercurprotoxyd weiſs, ersterer Niederschlag wurde am Lichte violett, löste sich im Ammoniak auf, letzterer wurde darin schwarz. Der Rückstand war daher *Salpeter* und *Digestivsalz*.

Hier ist also gerade das Gegentheil von demjenigen geschehen, was nach Hn. Grouvelle mit Salmiak und Salpeter geschehen soll, wo salzsaures Kali, Kalinchlorid, in der Retorte zurückbleiben soll. Ich brachte Kalinchlorid schon fertig gebildet in die Retorte mit salpetersaurem Am-

moniak, erhielt keine Spur von oxydirtem Stickgas, und in der Retorte bildete sich hydrochlorsaures Ammoniak und salpetersaures Kali, und etwas Kalinchlorid blieb unzersetzt.

Ich habe durch vorstehende Versuche die Ueberzeugung erhalten, daſs beim starken Erhitzen eines Gemenges aus Salmiak und Salpeter wohl etwas Kalinchlorid gebildet werde, daſs aber nach dem Vorschlag des Hn. Grouvelle dabei durchaus kein oxydirtes Stickgas erhalten werden könne, daſs im Gegentheil aus salpetersaurem Ammoniak und salzsaurem Kali sich salzsaures Ammoniak und Salpeter bilden. Dieser Vorgang lieſs sich wohl schon a priori schlieſsen; denn es ist ja ein allgemein anerkannter von der Erfahrung abgeleiteter Grundsatz der chemischen Anziehungslehre, welcher folgendermaaſsen lautet: *Erhitzt man zwei Salze zusammen, die von solcher Beschaffenheit sind, daſs durch wechselseitigen Umtausch ihrer Bestandtheile zwei neue Salze gebildet werden können, von denen das eine feuerbeständig, das andere flüchtig ist, so findet eine solche Zersetzung und Bildung dieser Salze Statt.* Hierauf beruht die Darstellung des kohlensauren Ammoniaks aus Salmiak und kohlensaurem Kalk. In diesem gewählten Beispiele ist eines der vorhandenen Salze, das hydrochlorsaure Ammoniak, flüchtig und der kohlensaure Kalk gewissermaaſsen feuerbeständig; aber bei dem Umtausch der Bestandtheile bildet sich der feuerbeständige salzsaure Kalk, Chlorcalcin, Calcinchlorid und das flüchtige kohlensaure Ammoniak,

Digitized by Google

und zwar ist das kohlensaure Ammoniak noch viel flüchtiger als das salzsaure Ammoniak, weil ersteres schon bei der gewöhnlichen Temperatur an der Luft verdampft, was der Salmiak nicht thut, und zu seiner Verflüchtigung immer eine erhöhte Temperatur erfordert.

Man könnte daher auch wohl den Satz aufstellen: *Erhitzt man zwei Salze zusammen, wovon das eine flüchtig und das andere feuerbeständig ist, und kann durch das Umtauschen ihrer Bestandtheile ein noch flüchtigeres Salz,* als das bereits vorhandene, *und eine feuerbeständige Verbindung gebildet werden, so wird eine solche Zersetzung und Bildung dieser zwei neuen Körper Statt finden.* Das vorher angeführte Beispiel von der Bildung des kohlensauren Ammoniaks spricht sehr dafür; eben so die Bildung des salzsauren Ammoniaks und des salpetersauren Kali aus dem salzsauren Kali und salpetersauren Ammoniak.

Nun sublimirt sich aber das salpetersaure Ammoniak nach Davy bei dem durch das Mercur als Sperrflüssigkeit vermehrten Drucke erst bei einer Temperatur zwischen 270° und 300° F. langsam, und nach meinen Versuchen unter denselben Umständen geht es in den flüssigen Zustand über, beharrt darin, kann bis zum Aufwallen erhitzt werden, ohne sich viel zu verflüchtigen und ohne sich zu zersetzen, während das salzsaure Ammoniak ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung zu erleiden, sich bei einer viel niedrigeren Temperatur schon verflüchtigt. Schon aus diesem Verhalten in Vergleichung mit dem oben

Digitized by Google

angeführten Erfahrungssatze lieſs sich schlieſsen, daſs Grouvelle's Methode nicht oxydirtes Stickgas geben könne.

Um die Temperatur, bei welcher der Salmiak verdampft, genauer zu bestimmen, nahm ich eine Tubulatretorte, setzte sie in ein Sandbad und legte eine Vorlage daran. In die Retorte brachte ich durch Umkrystallysiren gereinigten und scharf getrockneten Salmiak, in den Tubus der Retorte befestigte ich ein Quecksilberthermometer, dessen Kugel mit dem Salmiak eingehüllt war, und nahe bis an den Boden reichte. Die Vorlage wurde mit nassen kalten Tüchern umlegt, und die Retorte mit einer Weingeistlampe allmählig erwärmt.

Der Salmiak schmolz nicht sichtbar, in dem Halse der Retorte zeigte sich einiger nasser Hauch und später ein leichter Thau; bei 90° C. erschienen in der Retorte weiſse Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte verdichteten, ohne bis in die Vorlage vorzudringen. Bei der Auseinandernahme des Apparats bemerkte man einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem Geruche des brennenden Torfs viele Aehnlichkeit hatte. War der umkrystallisirte, schön weiſse, in federartigen Krystallen angeschossene Salmiak nicht rein? Ist dieser Geruch den Salmiakdämpfen fremdartig oder eigenthümlich? Darüber ein andermal.

Die Erhitzung wurde nochmals vorgenommen und jetzt bemerkte man schon bei + 56° C. in der Retorte dichte weiſse Dämpfe; daraus geht

hervor, daſs Salmiak sehr leicht zu verflüchtigen sey. Bei der Herausnahme fand man den Salmiak zu einem Klumpen leicht zusammengebacken und um die Thermometerkugel eine Kruste bildend.

Um jedoch eine zuverlässige Vergleichung über den Temperaturgrad, bei welchem das hydrochlorsaure und salpetersaure Ammoniak sich verflüchtiget, zu erhalten, versetzte ich den Salmiak unter dieselben Umstände, wie früher das salpetersaure Ammoniak, ich brachte ihn nämlich in eine Retorte, deren Entbindungsrohr unter die Brücke des hydrargyro - pneumatischen Apparats mit gleichem Quecksilberstande reichte.

Bei 40° R. oder 50° C. waren schon Dämpfe in der Retorte sichtbar, bei 46° R. oder 57,5° C. bemerkte man am Gewölbe der Retorte schon einen weiſsen Anflug, welcher bei steigender Temperatur immer sichtbarer und dicker wurde.

Im offnen Gefäſse fing das hydrochlorsaure Ammoniak schon bei 20° R. an, einige weiſse Dämpfe zu verbreiten; bei 40° R. war die Verdampfung sehr heftig und noch heftiger, als das Thermometer 60,70 und 80° R. zeigte.

Aus dem Angeführten geht nun offenbar hervor, daſs das hydrochlorsaure Ammoniak bei übrigens gleichem Drucke bei einem viel niedrigeren Wärmegrade sich verflüchtige, als das salpetersaure Ammoniak, und zwar um so leichter flüchtig werde, je geringeren Druck die Dämpfe zu überwinden haben.

Digitized by Google

Folgerungen:

1) Das salpetersaure Ammoniak geht ohne Zersetzung zu erleiden in den flüssigen Zustand über, beharrt darin und kann sogar bis zum Aufwallen erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, wenn ein etwas gröſserer Druck als jener der Atmosphäre angewandt wird.

2) Das salpetersaure Ammoniak wird bei einer Temperatur von 190° R. bis 200° R., wenn Mercur als Sperrmittel dient, in oxydirtes Stickgas und Wasser zerlegt.

3) 100 Raumtheile ausgekochtes Wasser nehmen nach diesen Versuchen bei längerem Stehen und öfters wiederholtem Schütteln nach 48 Stunden 70,83, also nahe 71, Raumtheile oxydirtes Stickgas auf.

4) Das vom Wasser nicht aufgenommene Gas hatte 30 Procent Oxygengehalt.

5) Salpetersäure von 1,2 Eigengewicht mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt, entwickelt mit *Zink* ziemlich reines oxydirtes Stickgas in kurzer Zeit, wobei sich die Temperatur bis auf 38° R. oder 47,5° C. erhebt. Das beste Verhältniſs dürfte folgendes seyn: 100 Gewichtstheile Zink auf 2000 Gewichtstheile verdünnter Salzetersäure.

6) Mehr verdünnte Salpetersäure wirkt zu langsam; concentrirtere zu heftig, und giebt nicht oxydirtes Stickgas, sondern Salpetergas.

7) 1 Gewichtstheil Salpetersäure von 1,2 Eigg. mit 3 Gewichtstheilen Wasser verdünnt,

Digitized by Google

wirkt auf Eisen nur sehr unbedeutend; 1 Gewichtstheil Säure mit 2 Gewichtstheilen Wasser entwickelt mit eisernen Nägeln anfangs viel oxydirtes Stickgas und wenig Salpetergas, später viel Salpetergas und wenig oxydirtes Stickgas, und endlich bloſses Salpetergas.

8) *Blei* und *Antimon* geben niemals oxydirtes Stickgas, die Säure mag concentrirt bei gewöhnlicher oder verdünnt bei erhöhter Temperatur auf sie einwirken, im letztern Falle wohl Salpetergas.

9) *Zinn* dürfte wohl das brauchbarste Metall seyn, um oxydirtes Stickgas auf nassem Wege zu entwickeln; als das beste Verhältniſs fand ich 16 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht auf 1 Gewichtstheil Zinn in Stückchen. Das später gehaltene oxydirte Stickgas fand ich beinahe so rein, wie das aus salpetersaurem Ammoniak dargestellte, nämlich in 100 Raumtheilen 32,666 Raumtheile Oxygen. Jedoch liefert diese Methode im Verhältniſs der anzuwendenden Salpetersäure *wenig* oxydirtes Stickgas, welches noch überdieſs nicht jedesmal rein ist und zuweilen Salpetergas enthält.

10) Grouvelle's Vorschlag, oxydirtes Stickgas aus Salpeter und Salmiak zu bereiten, ist durchaus verwerflich, man erhält wohl *Chlor*, *Salpetergas* und *Azot*, aber *keine Spur* von *oxydirtem Stickgas*; dabei wird das Mercur sehr stark angegriffen, und jedesmal Mercurprotochlorid nach Umständen auch wenig Mercurdeuterochlorid und salpetersaures Mercurprotoxyd gebildet.

Digitized by Google

In der Retorte bleibt salpetersaures Kali und Kalinchlorid zurück.

11) Calcinchlorid, geschmolzener salzsaurer Kalk, und salpetersaures Ammoniak zu gleichen Theilen (Gewichtstheilen) erhitzt, gaben Chlor und Azot, in der Retorte blieben Kalinchlorid und Aetzkalk und im Retortenhalse fand sich gebildeter Salmiak.

12) Kalinchlorid, krystallisirtes salzsaures Kali und salpetersaures Ammoniak stark erhitzt, entwickelten Chlor und Azot. In den Gasgefäſsen fand sich in einem Versuche gebildetes salpetersaures Bleioxyd (das Blei aus dem Mercur) und Calomel, im Halse und am Gewölbe der Retorte gebildetes *hydrochlorsaures Ammoniak* und am Boden der Retorte gebildetes *salpetersaures Kali.*

Digitized by Google

Beobachtungen über das Entglühen des Platinpulvers im Hydrogenstrome unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft,

vom

Professor Pleischl

in Prag.

Die Entdeckung des Herrn Prof. Döbereiner, daſs Platin, durch Ausglühen des Platinsalmiaks erhalten, vom Hydrogenstrom in einer Entfernung vom 1 — 2 Zoll getroffen, entglüht, fand ich vollkommen bestätiget, jedoch miſslang mir der Versuch auch einige Male. Ich bemühte mich, die Ursachen des Miſslingens kennen zu lernen, und glaube sie im Folgenden gefunden zu haben:

Ich beobachtete, daſs Platinstaub, der kurz vorher durch Hydrogen ins Glühen versetzt worden war, später jedesmal schnell entglühte, wenn der Hydrogenstrom auf ihn wirkte, ja ich möchte sagen, daſs dann das Entglühen in dem ersten Augenblick des Zusammentreffens erfolgte. Ferner habe ich gefunden, daſs Platinpulver, das gestern im Hydrogenstrom schnell entglühte, heute nicht glühend wurde, ich mochte die Einwirkung auch noch so lange fortdauern lassen, aber dann

Digitized by Google

schnell in den glühenden Zustand versetzt wurde, wenn ich die Temperatur desselben vorher entweder am Feuer, oder durch Händewärme erhöhte; vorzüglich erfolgte das Entglühen an solchen Tagen nicht, an welchen die Atmosphäre kalt und feucht war. Ich glaubte daher, daſs es zum Gelingen des Versuches nothwendig sey, daſs das Platinpulver eine gewisse Temperatur, oder einen gewissen Grad von Trockenheit, oder vielleicht beides zugleich habe. Um hierüber Gewiſsheit zu erhalten, stellte ich folgende Versuche an.

Ich nahm Platinpulver, das Tags vorher im Hydrogenstrome geglüht hatte, tauchte es in einem Kelchgläschen in Wasser von 8° R. Temperatur, lieſs es so lange darin, bis es die Temperatur des Wassers angenommen hatte, und lieſs jetzt den Hydrogenstrom einwirken; es erfolgte kein Entglühen. Nun erhöhte ich die Temperatur des Wassers bis auf 11° R.; kein Entglühen

14,5	desgl.	desgl.
16,5	desgl.	desgl.
18,5	desgl.	desgl.
21	desgl.	desgl.

erst bei 25° R. erfolgte schnell das Entglühen des Platins.

Nun glaubte ich einen Anhaltungspunct gefunden zu haben, holte eine andere Portion Platinstaubes, dessen Temperatur 14° R. war, lieſs den Hydrogenstrom auf ihn einwirken, und siehe da, das Platin glühte heftig, zum Beweise, daſs das Entglühen nicht blos von der Temperatur,

Digitized by Google

sondern auch noch von andern Umständen mit abhänge.

Da einige Stückchen des zu den Versuchen verwandten Platinpulvers bei dem ersten Versuche des Entglühens noch Dämpfe entwickelten und noch hie und da einige gelbe Stäubchen sichtbar waren, so lieſs ich es nochmals gut durchglühen, um ganz reines Platinpulver zu haben, und glaubte, daſs jetzt die Versuche jedesmal den gewünschten Erfolg haben würden; ich nahm vom ausgeglühten Platin, so lange es noch heiſs war, eine Portion, und lieſs den Hydrogenstrom darauf einwirken; allein wie erstaunte ich, als das Entglühen des Platins nicht erfolgte. Ich hatte nach den früheren Versuchen Ursache zu glauben, daſs hier alle Umstände zur Begünstigung des Entglügens gegeben wären: erhöhte Temperatur und Trockenheit nämlich, und das Entglühen des Platins erfolgte nicht; es muſs also noch andere Bedingungen geben, von denen der Erfolg abhängt. Ich nahm nun den Tiegel, sabald ich ihn nur mit bedeckter Hand fassen konnte, ohne den Handschuh zu verbrennen, und setzte die ganze Masse des ausgeglühten Platins der Einwirkung des Hydrogenstroms aus, und sah, daſs in der Mitte nur einige Puncte und an den Seiten nur eine ungefähr 1½ Zoll lange Strecke ins Glühen gerieth, alles übrige blieb grau und matt. Ich bemerkte diese Stellen, lieſs den Tiegel kalt werden, und setzte ihn der Einwirkung des Hydrogenstromes aus, und sah das Entglühen der bezeichneten Stellen auch jetzt wieder erfolgen. Ja ich habe gefun-

Digitized by Google

den, daſs das ausgeglühte Platin auch in der Tiefe des Tiegels dasselbe Verhalten zeigte, wie an der Oberfläche, nämlich das Platin von denjenigen Stellen, welche an der Oberfläche durch den Hydrogenstrom ins Glühen geriethen, entglühte ebenfalls darin, auch wenn es aus der Tiefe genommen wurde; während Platin an den nicht glühenden Stellen der Oberfläche auch aus der Tiefe geholt nicht glühte. Die Menge des ausgeglühten Platins betrug ungefähr 12 Unzen, war vorher schon einmal nach der Fällung ausgeglüht worden, und hatte als Platinsalmiak eine ziemlich schöne citrongelbe Farbe.

Ich glaubte nun in der feinen Zertheilung und Porosität des Platinpulvers den Grund suchen zu müssen, und dachte, daſs vielleicht bei dem heftigen Ausglühen das Platin zusammensinterte, daher zu den Versuchen untauglich wurde, und nur an einigen Stellen diese Zusammensinterung nicht erfolgt sey, an jenen nämlich, welche durch das Hydrogen ins Glühen versetzt wurden. Freilich muſs man bei dieser Voraussetzung annehmen, daſs in demselben Ofen, ja in demselben Tiegel, ein verschiedener Grad der Temperatur Statt gefunden habe. Indessen läſst sich eine solche Verschiedenheit der Temperatur geradezu nicht hinwegläugnen, wenn man bedenkt, daſs das Platin unter den Metallen ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, die Wärme daher den nächstliegenden Theilen verhältniſsmäſsig langsam mittheilt, und endlich, wenn man erwägt, daſs in einem und dem-

Digitized by Google

selben Ofen an verschiedenen Stellen der Luftzug ungleich seyn kann und ungleich ist, daher auch das Brennen nicht in allen Theilen des Ofens gleich lebhaft vor sich geht, woraus eine Verschiedenheit der Temperatur erklärlich wird. Ich bedaure, beim Ausglühen die Stellung des hessischen Tiegels nicht beachtet zu haben, vielleicht würde sich daraus etwas folgern lassen. — Ich suchte nun mit dem Vergröſserungsglase einen Unterschied zu finden, aber vergebens.

Die Resultate einiger früher schon angestellten Versuche bestärken mich in der Meinung vom Werthe der feinen Zertheilung und Porosität. Ich habe nämlich einige Male gesehn, daſs Platinpulver in dem lockeren Zustande, wie es beim schwachen Ausglühen des Platinsalmiaks erhalten wurde, dem Hydrogenstrome ausgesetzt, entglühte, drückte ich es aber stark zusammen, so bewirkte das Hydrogen kein Entglühen mehr; jedoch muſs ich der Wahrheit gemäſs noch bemerken, daſs einige Mal das zusammengedrückte Platinpulver auch entglühte, besonders wenn es vorher etwas erwärmt worden war.

Diese Idee der feinen Zertheilung und der Porosität des Platinpulvers als Hauptbedingung verleitete mich zu einigen andern Versuchen, die ich später erzählen will, aber zugleich zu einem Versuche, der für diese Meinung sehr zu sprechen scheint.

Ich tränkte feines Filtrirpapier mit flüssigem salzsauren Platin, oder mit flüssigem Platinchlorid, sehr stark, trocknete es, befeuchtete es

Digitized by Google

wieder, und so dreimal; nun verbrannte ich das getrocknete Papier, und erhielt das Platin in einem möglichst fein zertheilten Zustande, und doch ein zusammenhängendes Ganze bildend. Das Platin in diesem Zustande entglüht jedesmal, und im strengsten Sinne des Wortes augenblicklich, wie es vom Hydrogenstrome getroffen wird, so heftig, daſs es denselben mit Knall entzündet.

Ich erkältete es bis zu 8° R., aber das Entglühen desselben mit Knall erfolgte augenblicklich, als der Hydrogenstrom es berührte; ich hauchte es so an, daſs die innern Wände des Kelchgläschens ganz mit feinem Thau überzogen waren, daher das Platinpapier (man erlaube mir das Wort) gewiſs feucht seyn muſste, aber das Entglühen erfolgte auch in diesem *feuchten* Zustande sehr schnell, obwohl nicht so augenblicklich wie im trockenen.

Endlich spricht noch eine Erfahrung für die feine Zertheilung.

Ich habe bemerkt, daſs der Platindraht des Glühlämpchens nach längerer Zeit angegriffen und so zerfressen werde, daſs er ganz zu Staub zerfällt. Haben Andere dasselbe beobachtet? Kommt dieses Verhalten dem reinem Platin zu? oder liegt die Ursache darin, daſs das Platin nicht rein ist? Ich glaube, letzteres mag wohl die Ursache seyn, weil ich auch an einem von Paris bezogenen Platintiegel die traurige Erfahrung machte, daſs das Platin in demselben *nicht rein* war.

Ein solches zerfressenes Gewinde von Platindraht, an welchem der untere Theil, der beim

Digitized by Google

Glühlämpchen nicht glühte, sondern nur als Fuſs diente, noch unangegriffen und metallisch glänzend ist, der obere (als eigentliches Glühlämpchen dienende) Theil aber matt, schwarzgrau und voller Flocken ist, und mit dem Vergröſserungsglase betrachtet, ein Gewebe und eine Verflechtung der feinsten und zartesten Fäden zeigt — beide Theile hängen aber noch zusammen — ein solches Gewinde wurde dem Hydrogenstrom ausgesetzt, entglühte aber nur dann, wenn es vorher *mäſsig* erwärmt worden war. — Daſs *glühender* Platindraht im Hydrogen fortglüht, selbst bei zehnfacher Verdünnung noch fortglüht, hat Davy *) schon beobachtet.

Um die Temperatur, bei welcher mein zerfressener Platindraht durch das Hydrogen ins Glühen versetzt wurde, kennen zu lernen, legte ich ihn in ein gewöhnliches Liqueurgläschen, stellte dieses ins Wasser so, daſs der Rand des Gläschens einige Linien über den Wasserspiegel hervorragte, und erwärmte das Wasser allmählig. Als das Thermometer 20° R. zeigte, nahm ich das Gläschen heraus, trocknete es schnell ab, um die Erkältung durch Verdampfen des Wassers an der Oberfläche des Glases zu vermeiden, und lieſs nun den Hydrogenstrom unter den von Döbereiner angegebenen Bedingungen darauf einwirken. Der Platindraht kam nicht ins Glühen. Der

*) Schweigger's Journ. B. 20. S. 137. und an andern Stellen in der Abhandlung über die Flamme. — Gilbert's Annal. der Phys. B. 56. S. 153. u. a. a. Stellen. Annal. d. Chim. et d. Phys. Tom. 4. p. 26 etc.

Digitized by Google

Platindraht wurde sammt dem Wasser auf 30° R. erwärmt, und wieder dem Hydrogenstrome ausgesetzt, aber auch dieſsmal erfolgte kein Entglühen. Als das Wasser und somit auch der Platindraht 40° R. warm waren, erfolgte das Entglühen des Drahtes schnell, als er vom Hydrogenstrome getroffen wurde. Die Temperatur, bei welcher mein zerfressener Platindraht glühend wird, liegt also zwischen 30 und 40° R.

Nur muſs ich hier noch bemerken, daſs das Glühendwerden des Platindrahts sich nur auf den zerfressenen Theil beschränkte, und sich auf den unangegriffenen Theil nicht verbreitete, auch dann nicht, wenn der Hydrogenstrom — als der zerfressene Theil schon einige Zeit glühte — auf diesen unangegriffenen Theil geleitet wurde, ja selbst dann nicht, wenn unter denselben Umständen der zerfressene Theil nach unten und der metallisch-glänzende nach oben gerichtet und gelegt war, wo doch, so sollte man glauben, der obere Theil durch die nach aufwärts strömende Wärme des untern glühenden Theiles in den glühenden Zustand versetzt werden sollte.

Eigens hierüber angestellte Versuche, mit sehr feinem und etwas stärkerem Platindraht, belehrten mich jedoch, daſs unter diesen Umständen auch der Platindraht, selbst wenn er vorher über der Weingeistlampe glühend gemacht wurde, mit dem Hydrogenstrome in Berührung wohl eine kurze Zeit fortglüht, aber immer schwächer, bis er endlich und zwar bald gänzlich zu glühen aufhört.

Digitized by Google

Noch erlaube ich mir die Bemerkung, daſs Haarröhrchen, mit welchen Döbereiner experimentirte, nicht im strengsten Sinne des Wortes zu verstehn seyen, und eigentlich nur ein sehr engmündiges Rohr gemeint seyn müsse; denn als ich das Haarröhrchen im strengsten Sinne des Wortes zum Versuche anwendete, so sah ich kein Entglühen erfolgen. — Auch hat mich die Erfahrung gelehrt, daſs man das Hydrogen mit einiger Gewalt auf das Platinpulver strömen lassen müsse.

Ueber die Anwendung des Platinpulvers als oxymetrisches Mittel habe ich auch einige Versuche angestellt, von denen die Resultate hier folgen.

Ich machte ein Gemenge, bestehend aus

85,05	Raumtheilen	Hydrogen
53,32	- -	Azot und
4,2	- -	Oxygen
142,37		

In 100 Raumtheilen waren also 2,9459 Raumtheile Oxygen, welches durch das Platinpulver noch genau angezeigt wurde, jedoch waren 24 Stunden erforderlich, um die Wasserbildung gänzlich zu vollenden. Ein Procent Oxygen wurde nicht mehr angezeigt.

Bei Wiederholung dieser Versuche mit atmosphärischer Luft habe ich bemerkt, daſs die Wasserbildung viel rascher eintritt, wenn man zuerst das Hydrogen, dann das Platinpulver zu-

Digitized by Google

sammenbringt und dann erst nach einigen Minuten das Oxygen oder die atmosphärische Luft hinzufügt, als wenn man umgekehrt verfährt, und zuerst atmosphärische Luft, dann Platinpulver, und zuletzt Hydrogen zusammenbringt.

Ich kehrte nun die Versuche um, und suchte die geringste Menge Hydrogen kennen zu lernen, welche durch das Platinpulver noch angegeben wird, ich nahm 104 Raumtheile atmosphärischer Luft, brachte das Platinpulver dazu, und fügte jetzt 2 Raumtheile Hydrogen bei; als nach 6 Stunden noch nicht die geringste Einwirkung erfolgte, setzte ich wieder 2 Raumtheile Hydrogen hinzu, und so fuhr ich fort, bis ich auf 42 Raumtheile Hydrogen kam, worauf erst einige Raumverminderung beobachtet wurde, so daſs sie nach 16 Stunden nur 4 Raumtheile betrug. Dieses Verhalten befremdete mich nicht wenig, ich brachte jetzt ein Stückchen Platinpulver, welches wenige Minuten vorher durch den Hydrogenstrom entglühte, hinzu, und siehe da, jetzt erfolgte die Einwirkung gleich und rasch, war nach einer halben Stunde beendigt, und gab genau den Oxygengehalt zu 21 Procent an, indem von den 149 Cubik-Centimetern 86 übrig blieben, also 63 verschwanden.

Jetzt brachte ich 6 Raumtheile Hydrogen, dann das Platinpulver, ohne es vorher erwärmt zu haben, und zuletzt 101 Raumtheile atmosphärische Luft allmählig zusammen. Anfangs als noch wenig atmosphärische Luft vorhanden war, erfolgte Einwirkung und Raumverminderung, spä-

ter aber nicht mehr, denn nach 30 Stunden betrug die Raumverminderung nur 4 Raumtheile.

Hierauf brachte ich 6,2 Hydrogen mit vorher frisch glühendem *) Platinpulver in Berührung, und lieſs jetzt auf einmal 101 CC. atmosphärische Luft zutreten. Nach 4 Stunden waren noch übrig 100 CC. (Temperatur 18° R., früher nur 14° R.), welche corrigirt 101,4158 CC. ausmachen (?), wonach das verschwundene Hydrogen nur 3,856 CC. beträgt.

Wieder so verfahren, 6,5 Hydrogen mit vorher blos erwärmtem Platin zusammengebracht, und dann schnell 105 atmosphärische Luft hinzugefügt. Es erfolgte alsogleich Raumverminderung. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden, während welcher das Gasgefäſs einige Male gerüttelt wurde, um die Berührungspunkte zu vervielfältigen, waren nunmehr übrig 101,5 CC.; verzehrt wurden also 10 CC.; welches als $\frac{2}{3}$ Hydrogen genommen 6,6 CC. giebt. Hier erscheint 0,1 CC. mehr Hydrogen als angewandt wurde, welches wohl daher rührt, daſs das Auge über der spiegelnden Quecksilberfläche um 0,25 eines Cubikcentimeters mehr gelesen hatte.

Nun wurden 4 CC. Hydrogen, erwärmtes Platinpulver, welches vorher schon zu 3 Versu-

*) Dieser Ausdruck ist so zu verstehen: das Platinpulver wird vorher dem Hydrogenstrome ausgesetzt, um zu sehen ob es entglüht, und wurde dann nach einigen Minuten zu dem Gasgemenge gebracht. Alle Versuche wurden über Quecksilber gemacht.

Digitized by Google

chen diente und von Merkur *) schon ganz durchdrungen war, zusammengebracht, und dann 100 atmosphärische Luft hinzugethan. Als nach einer Stunde die Einwirkung nicht merkbar war, so that ich ein anderes Stückchen vor wenigen Minuten frisch glühendes Platinpulver hinzu, und jetzt erfolgte in wenig Minuten Wasserbildung, jedoch waren nach einer halben Stunde noch 99,5 CC. übrig, daher nur (104 — 99,5 =) 4,5 CC. verzehrt, wovon ⅔ für das Hydrogen = 3 CC. betragen. 1 Cubikcentimeter wurde also in diesem Versuche nicht mehr angezeigt; allein als ich am folgenden Morgen das Gasgefäſs betrachtete, waren nur 96 CC. übrig, die Temperatur war 11° R., gestern 14° R., daher corrigirt werden die 96 CC. bei 14° R. 97,048 betragen. Das Verschwundne beträgt somit 99,5 — 97,048 (= 2,452) + 4,5 = 6,952, davon ⅔ für Hydrogen; daher für letzteres 4,664, also 0,634 Hydrogen mehr als angewandt wurde. Nun nahm ich 6 CC. Hydrogen und 100 CC. Luft, vermengte beide wohl, und lieſs dann zuerst das vor wenigen Minuten frisch glühende Platinpulver hinzu. Die Wasserbildung erfolgte gleich, wie aus der Feuerverminderung und dem Steigen des Quecksilbers zu ersehen war. Nach einer Stunde waren noch 99 CC. übrig, verschwunden also 7 CC., wovon ⅔ für das Hydrogen

*) Das so vom Quecksilber durchdrungene Platinpulver entglühte im Hydrogenstrome nicht mehr, auch wenn es vorher erwärmt wurde. Ein neuer Beweis für die oben aufgesellte Behauptung der Porosität als Hauptbedingung.

Digitized by Google

4,666 ausmachen, nicht angezeigt blieben also 1,334 CC.

6 CC. Hydrogen mit 100 CC. atmosphärischer Luft und erwärmten Platinpulverstückchen zusammengebracht; nach wenigen Minuten erfolgte Raumverminderung, nach einer Stunde waren noch übrig 99 CC., also fehlen 7 CC., davon $\frac{2}{3}$ für Hydrogen = 4,666, daher blieben 1,334 CC. unangezeigt.

6 CC. Hydrogen mit 100 atmosphärischer Luft und dem Platinpapier von der Zimmertemperatur 12° R. in einem Stückchen Papier eingewickelt in Einwirkung gesetzt. Nach dem Aufsteigen des Platins vermehrte sich der Luftraum um 1 CC. durch die in dem Papier enthaltene Luft, aber nach einigen Secunden war das Gasgefäſs mit Wasserdämpfen angefüllt, welche sich an den Wänden des Gefäſes als feiner Thau niederschlugen. Nach 15 Minuten waren nur noch 99 CC. übrig, also verschwunden 8 CC. Davon $\frac{2}{3}$ für Hydrogen 5,333, daher noch 0,667 Hydrogen unangezeigt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunden waren noch 98 CC. übrig, verschwunden also 9 CC., davon $\frac{2}{3}$ für Hydrogen = 6 CC., also genau die zum Versuche angewandte Menge.

100 CC. atmosphärische Luft, 2,3 Hydrogen erwärmtes Platinpapier, welches schon einmal gewirkt hatte. Die Raumverminderung zeigte sich bald; nach 15 Minuten waren noch 100 CC. übrig, nach 30 Minuten 99 CC.; nach 45 Minuten noch etwas weniger als 99 CC., ob es aber gerade 98,8 waren, wie es der Rechnung nach seyn soll, getraue ich mir nicht zu bestimmen, bei einem

Gefäſse, dessen Durchmesser mehr als 1 Zoll beträgt und welches nur von 5 zu 5 Cubikcentimetern getheilt ist.

Doch muſs ich zuletzt noch einen Versuch anführen, der alle vorherigen wieder in sofern zweifelhaft macht, als er beweist, daſs es auch hier noch unbekannte Bedingungen giebt, von denen das Gelingen abhängt. — Ich brachte zu 100 CC. atmosphärischer Luft 6,3 CC. Hydrogen und vorher frischgeglühtes Platinpapier. Nach wenigen Secunden schlugen sich an den Wänden des Gefäſses Wasserdämpfe nieder, zum Beweise der lebhaften Einwirkung. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden sah ich nach dem Erfolge des Versuchs und fand zu meinem Verdrusse 99 CC. übrig, welche andeuten, daſs nur 4,866 CC. Hydrogen mit Oxygen zu Wasser sich verbanden. Die Ursache dieser Erscheinung mag vielleicht in den gebildeten Wasserdämpfen liegen; denn ich sah jetzt die inwendige Seite des Gasgefäſses vom Wasserthau gänzlich frei. Vielleicht wird geschmolzener salzsaurer Kalk hierbei gute Dienste leisten.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich das Resultat, daſs das Platinpulver ein sehr empfindliches oxymetrisches Mittel sey, indem es 2,9 Raumtheile Oxygen in 100 Raumtheilen noch anzeigt. Für das Hydrogen ist es ebenfalls sehr empfindlich, und wie mir scheint, unter den bisher bekannten das empfindlichste, indem es 4 Raumtheile in 100 Raumtheilen noch bemerklich macht, wenn es erwärmt mit dem Gasgemenge in Berührung gebracht wird. Freilich könnte man ein-

Digitized by Google

wenden, daſs hier bloſs eine mechanische Verschluckung und Aufnahme in die Zwischenräume des Platinpulvers vor sich gehe; allein die Unrichtigkeit dieser Einwendung zeigt schon der Umstand, daſs bei verschiedenen Versuchen verschieden groſse Stückchen Platin angewendet wurden, und dennoch ein gleichförmiges Resultat erhalten wurde; ferner die erfolgende Wasserbildung. Jedoch erfolgt die Wirkung schneller, wenn man ein etwas gröſseres Stück anwendet.

Indessen ist die Wirkung des Platinpulvers als Prüfungs- und Messungsmittel für Hydrogen noch mancher Schwierigkeit unterworfen, wie aus den angeführten Versuchen ersichtlich wird, indem in einigen derselben groſse Abweichungen in Hinsicht der Quantität des angewandten Hydrogens vorkommen, so, daſs der Versuch bald weniger, der gewöhnliche Fall, bald mehr Hydrogen anzeigte, als angewandt wurden.

Ferner wird ersichtlich, daſs das eben angeführte sogenannte Platinpapier auch als oxymetrisches Mittel den Vorzug verdiene, indem in einem Versuche 2,3 Hydrogen in 100 Raumtheilen atmosphärischer Luft noch angezeigt wurden; die leichte Darstellung desselben überdieſs auſser Acht gelassen.

Da auch Versuche mit negativen Resultaten ihr Gutes haben, so erlaube ich mir einige hier anzuführen.

Digitized by Google

In der Voraussetzung, daſs auch andere Metalle ein dem Platin ähnliches Verhalten zeigen werden, unterwarf ich mehrere derselben fein zertheilt dem Hydrogenstrom, als: Antimon, Arsenik, Wolfram, Palladium, wie es nach dem Ausglühen des Palladiumcyanids gewonnen wird, Silber (welches aus Hornsilber mittelst Hydrogen auf nassem Wege reducirt, und solches, welches durch Ausglühen des essigsauren Silberoxyds erhalten wurde), Gold sowohl in Plättchen der Goldschläger, als auch durch Ausglühen des Muriats oder Chlorids erhalten, aber ohne Erfolg. Eben so wenig gerieth Silberoxyd und Silberchlorid ins Glühen, nur bemerkte ich am Silberchlorid, welches etwas violett gefärbt war, eine Farbenveränderung, es wurde nämlich grau, wahrscheinlich deswegen, weil das Hydrogen an der Oberfläche eine Reduction bewirkte.

Nach diesen Versuchen dachte ich auf ein Mittel, die Metalle in sehr fein zertheilten Zustand zu versetzen, jedoch so, daſs sie noch ein zusammenhängendes Ganze bildeten, worin ich eine Hauptbedingung des günstigen Erfolgs suchen zu müssen glaubte.

Es wurde das oben bereits angeführte Verfahren gewählt, und nun tränkte ich feines Filtrirpapier mit Lösungen des salzsauren Goldes, des salzsaurem Palladiums, des salpetersauren Nikkels und salpetersauren Silbers und verbrannte es. Ich erhielt zwar die Metalle fein zertheilt, aber so locker und leicht, daſs sie der Hydrogenstrom zum Theil wegwehte, allein zum Entglühen brachte ich sie nicht. Dennoch gebe ich die Hoffnung noch nicht auf, und glaube, daſs der Versuch unter veränderten Umständen auch mit einigen dieser Metalle, besonders mit *Palladium*, gelingen werde, welches als schlechter Wärmeleiter

Digitized by Google

dem Platin ſo nahe ſeht, wie Davy gezeigt hat. Schade, daſs ich Iridium, Osmium und Rhodium nicht auch den Verſuchen unterwerfen kann, wahrſcheinlich werden es Andere thun, denen gröſsere Mengen davon zu Gebote ſtehn.

Auch Kohlenwaſſerſtoffgas und Kohlenoxydgas lieſs ich auf Platinpulver ſtrömen, aber es erfolgte kein Entglühen, auſser mit Kohlenwaſſerſtoffgas, wenn das Platin vorher ſtark erhitzt wurde, was wir ohnehin ſchon lange wiſſen.

Als ich das ausgeglühte Platinpulver bei den vorigen Verſuchen genauer betrachtete, ſo ſah ich eine Erſcheinung, welche ich ſchon einige Jahre früher ebenfalls beobachtet habe, ich ſah nämlich an einigen Stellen wieder ſchön metalliſch-glänzende Spieſschen, die ich gleich das erſtemal für kryſtalliſirtes Platin zu halten geneigt war. — Bei genauerer Betrachtung unter einem Mikroſkop konnte zwar die vom Hrn. Grafen Bournon *) in ſeinem Katalog S. 199. beſchriebene und auf der Tafel 20. Fig. 391 — 92. und 93. abgebildete Kryſtalliſationsform des Platins nicht gefunden werden, doch ſah man bei allen betrachteten Stückchen etwas Beſtändiges, und ſo viel, daſs man ein Beſtreben zur Kryſtalliſation, einen nisus formativus möchte ich ſagen, nicht verkennen kann, der jedoch bei der Bildung von Blättchen ſtehen blieb. Ich bemerkte dieſe Plättchen nicht überall in der ganzen Maſſe des Platins, ſondern nur vorzüglich da, wo das Platin ſich aus einander zog, ſich zerklüftete, und gleichſam Gänge bildete.

*) Catalogue de la collection mineralogique particulière Roi etc. Par. M. le Comte de Bournon. Paris 1817.

Digitized by Google

Ueber denſelben Gegenſtand.

Aus einem Briefe Döbereiner's an den Herausgeber.

Jena, den 9. November 1823.

Es macht mir groſse Freude, daſs die Chemiker des In- und Auslandes ſich für meine neue Entdeckung intereſſiren. — Daſs Exploſionen dabei vorkommen würden, war vorauszuſehen; indeſs man kann ſie vermeiden, wenn man bei dem Verſuche die von mir mitgetheilten Thatſachen und den Umſtand erwägen will, daſs die Summe der Wärme, welche ſich beim Aufeinanderwirken des Knallgaſes und des Platins entwickelt, im geraden Verhältniſſe der Quantität des Knallgaſes ſteht, und daſs eine kleine Menge Platins früher weiſsglühend wird, als eine groſse Menge deſſelben u. s. w. Denn rollt man z. B. einen Platinfaden an einem Ende etwas ſpiralförmig auf und überzieht den aufgerollten Theil deſſelben mit etwa 2 Gran befeuchteten Platinſalmiak und zerſetzt dann letzten im Feuer einer Weingeiſtlampe (welches bis zum Weiſsglühen geſteigert werden kann), ſo bekommt der Platinfaden durch die kleine Menge des angeſchweiſsten Platinſchwamms die Eigenſchaft, daſs er das Knallgas bei faſt augenblicklicher Berührung, d. h. faſt eben ſo ſchnell wie der elektriſche Funke entzündet. Wickelt man den ſo zubereiteten Platinfaden oder Draht um die Röhre eines Waſſerſtoffgasreſervoirs, aus welchem das Gas (beim Oeffnen eines Hahnes) ausſtrömt, ſo daſs der mit Platinſchwamm bedeckte Theil des Drahtes von dem ausſtrömenden Waſſerſtoffgas berührt wird; ſo hat man das einfachſte und ſicherſte Feuerzeug.

Noch vorzüglicher iſt ein kleiner Korb von ganz dünnem Platindraht auf die beſchriebene Art mit Platinſchwamm vorgerichtet.

Das Miſslingen des von Gmelin in eudiometrischer Beziehung angestellten Versuches wage ich nicht zu erklären, weil ich überzeugt bin, daſs Gmelin bei *sorgfältiger* Wiederholung desselben finden wird, daſs ich genau experimentirt und *reine* Thatsachen mitgetheilt habe. Er vermische nur noch einmal etwa 1 Cubikzoll atmosphärischer Luft mit ½ Cub. Zoll Wasserstoffgas (in einer mit trocknem Quecksilber angefüllten *trocknen* graduirten Glasröhre) und lasse in das Gemisch durch das sperrende Quecksilber etwa 2 bis 4 Gran *trockenen* schwammigen Platinstaub (am besten in Form einer Kugel, die an einem langen Platinfaden befestigt ist) aufsteigen. Er wird dann sehen, daſs die Luft in Zeit von 5 bis 10 Minuten total desoxydirt wird, oder daſs das Gasgemisch, wenn es den Raum von 150 Theilen der graduirten Röhre ausgefüllt hat, sich auf den Raum von 87 Theilen reducirt, und daſs mithin eine Verminderung von 68 Raumtheilen erfolgt. Ich habe diesen Versuch wohl mehr als 100 mal (theils zu meiner, theils zur Belehrung anderer) angestellt und nie ein so ungenügendes Resultat wie Gmelin erhalten.

Daſs das Platin vollkommen trocken seyn müsse, wenn es das Knallgas verdichten oder entzünden soll, versteht sich wohl von selbst. Wenn die oben angegebene verbesserte Vorrichtung des Platinfeuerzeuges einige Stunden lang in *feuchter* Luft gestanden hat, so wird das Wasserstoffgas nicht leicht von dem Platin entzündet. Berührt man aber den zündenden Theil desselben zuvor oder während des Aufströmens des Wasserstoffgases von unten mit dem Finger oder der flachen Hand, so erfolgt die flammende Entzündung fast augenblicklich. Die unmittelbare Berührung ist nicht einmal nöthig: es ist hinreichend, blos

Digitized by Google

die Wärme aus der flachen Hand an das Platin strahlen zu lassen, und ich glaube, daſs zuletzt auch dieses überflüssig seyn würde, wenn man das Wasserstoffgas vor seinem Austritt durch ein mit geschmolzenem salzsauren Kalk gefülltes cylindrisches Gefäſs von Glas oder Messing streichen lieſse; es würde dann am Platin *trocken* ankommen, und die auf dasselbe niedergeschlagene Feuchtigkeit schnell auflösen.

Dieſs als ein Nachtrag zu der Abhandlung, in welcher ich meine Entdeckung geschichtlich dargelegt und von ihrer Anwendung gesprochen habe.

Ich bemerke noch, daſs die beiden Arten des Kohlenwasserstoffgases, das Schwefelwassergas und das Ammoniakgas, durch die Berührung des metallischen Platins *nicht* bestimmt werden, sich mit dem Sauerstoffgas zu verbinden. Nur wenn sie mit reinem Wasserstoffgas und so viel Sauerstoffgas vermischt werden, als zur Verbrennung der benannten Bestandtheile des Gasgemisches erforderlich ist, erfolgt die Oxydation derselben. Aber dieses ist eine secundäre Wirkung, ist blos das Resultat der Thätigkeit der Wärme, welche durch die Verdichtung des *reinen* Knallgases entwickelt wird — es ist ein glühendes Verbrennen — eine Glühlampen-Erscheinung. Es wird jedoch gut seyn, den Umstand, daſs das reine Knallgas auch in seinem mit Kohlenwasserstoffgas u. s. w. vermischten Zustande von dem Platin verdichtet wird, und letztes glühend macht, zu beachten; denn er lehrt uns z. B. daſs man sich des reinen Wasserstoffgases bedienen kann, um eine zufällig ausgegangene Lampe in einer mit der Luft schlagender Wetter erfüllten und umgebenen Sicherheitslaterne (ohne Feuer) wieder anzuzünden.

Digitized by Google

Ueber das Entglühen des Palladiums im Hydrogenstrome. (Zweiter Nachtrag.) Vom Prof. Adolph Pleischl.

Prag, den 16. Nov. 1823.

Ich sagte im ersten Nachtrage, daſs die Voraussetzung: „auch Palladium werde durch den Hydrogenstrom entglühen", zum Theil schon in Erfüllung gegangen sey, jetzt kann ich versichern, daſs sie ganz erfüllt sey; denn durch fortgesetzte Versuche glückte es mir, diese Vermuthung zur Thatsache zu erheben.

Das Palladium, welches ich durch Ausglühen des Palladiumkyanids (Kyanpalladiums) erhielt, welches einigemal dem brennenden Hydrogenstrome ausgesetzt worden war, um die schöne grüne Farbe zu zeigen, und welches schon oft durch den Hydrogenstrom bedeutend sich erhitzte, ohne jedoch zu entglühen, dieses Palladium wird jetzt durch den Hydrogenstrom in den glühenden Zustand versetzt, wie das Platinpulver, nur nicht so schnell, man muſs daher das Hydrogen etwas länger darauf strömen lassen. Auch darin unterscheidet es sich vom Platin, daſs das Entglühen des Palladiums bei weitem nicht so lebhaft ist, wie beim Platin, und das Gläschen, in welchem das Palladium dem Hydrogenstrome ausgesetzt wird, sich erst sehr stark erhitzt, ehe das Glühen erfolgt, so daſs man sich daran die Finger verbrennen kann, was ich beim Platin bisher niemals beobachtete.

Digitized by Google

Das Platin steht also auch in dieser Beziehung nicht mehr allein da, es hat an dem Palladium, welches nach Wollaston's und Davy's Versuchen ein beinahe eben so schlechter Leiter für die Wärme wie das Platin ist, schon einen analogen Körper, und wird wahrscheinlich noch andere bekommen.

Damit auch andern dieser Versuch leicht gelinge, glaube ich ausdrücklich bemerken zu müssen, daſs ich nur die etwas gröſseren Stückchen des Palladiums ins Glühen gerathen sah, und vorzüglich wieder jene, welche vielfach zerklüftet waren, aber dennoch zusammenhielten und ein Klümpchen bildeten; man muſs daher den Hydrogenstrom vorzüglich auf solche Stückchen leiten, um das Entglühen sicher erfolgen zu sehen. Das fein zertheilte, kleine und unzusammenhängende Stäubchen bildende Palladium erhitzte ich zwar sehr stark, ich sah es aber nur dann erst ins Glühen gerathen, wenn die gröſseren, zusammenhängenden, vielfach zerklüfteten Stückchen schon lange glühten; es schien mir daher, als wären die feinen Theilchen nur durch die unmittelbare Berührung mit den gröſseren Stückchen glühend geworden.

Da das Glas bei diesen Versuchen sich sehr stark erhitzte, daher dem Palladium viel Wärme entzogen und dadurch das Entglühen desselben verzögert wurde, so nahm ich jetzt Kohle als schlechten Wärmeleiter zur Unterlage, machte eine Vertiefung, legte ein stark zerklüftetes Palladinstückchen hinein, und lieſs so den Hydro-

Digitized by Google

genstrom darauf einwirken; aber das Entglühen wollte sich nicht zeigen. Jetzt brachte ich das vertiefte Kohlenstückchen mit dem Palladiumklümpchen in eine mit ihrer Mündung nach aufwärts gekehrte Glasglocke, und nun erfolgte im Hydrogenstrome das Entglühen bald und heftig; das Palladiumklümpchen wurde weiſsglühend, und entzündete das Hydrogen mit einem bedeutenden Knall. Auf diese letztere Weise gelingt der Versuch viel leichter, und der Erfolg, das Entglühen, ist viel ausgezeichneter. Die Ursache dieser Verschiedenheit scheint mir darin zu liegen, daſs im ersten Falle der Hydrogenstrom sich so schnell in der atmosphärischen Luft zerstreut, ohne auf das Palladium gehörig wirken zu können, während er im zweiten Falle durch die Glaswände zusammenhalten nur aufwärts entweichen kann, in dieser Richtung aber mit dem frisch aus dem Gasbehälter strömenden Hydrogen zusammentrifft, zurückgehalten und vielleicht zusammengedrückt wird, und dadurch Zeit gewinnt, auf das Palladinklümpchen einzuwirken.

Mit dem Palladiumpapier ist mir jedoch der Versuch bisher noch nicht vollständig gelungen.

Zugleich will ich nachträglich noch einen Beweis für die feine Zertheilung und Porosität in einem zusammenhängenden Ganzen, als Hauptbedingung des Entglühens, anführen.

Das vom Quecksilber ganz durchdrungene Platinapulver, welches zu den oxymetrischen Versuchen gedient hatte, lieſs ich ausglühen, um das Mercur zu entfernen, wodurch es in ein aschgraues,

Digitized by Google

zusammenhängendes, rundliche Klümpchen bildendes Pulver verwandelt wurde. Diese Klümpchen besaſsen die Eigenschaft, im Hydrogenstrome zu entglühen, ganz vorzüglich und entflammten ihn eben so leicht wie das Platinpapier. Jedoch bemerkte ich auch an diesem Platinpulver, daſs es viel von seiner Fähigkeit schnell zu entglühen verliert, wenn es zum feinen Pulver abgerieben wird; und noch mehr verliert es, wenn es durch 24 Stunden an einem etwas feuchten und kalten Orte aufbewahrt wird. Seine vorigen Eigenschaften aber erlangt es wieder, wenn es erst durch brennendes Hydrogen ins Glühen versetzt, oder am warmen Ofen getrocknet wird; dagegen hab' ich gesehn, daſs der Hydrogenstrom dieses Platinpulver nicht ins Glühen zu versetzen vermochte, als es durch 48 Stunden an einem etwas feuchten und kalten Orte geblieben war. — Hieraus wird ersichtlich, daſs auch nebst der Porosität noch Trockenheit und eine gewisse Temperatur als begünstigende Bedingungen zum Entglühen erfordert werden.

Als Anhang stehe hier eine Bemerkung:

Ueber Glühlämpchen.

Die Versuche über das Entglühen der Metalle im Hydrogenstrome leiteten mich wieder auf das Fortglühen der Metalldrähte in Alkohol-Aether-Dämpfen u. s. w., ja ich glaube, daſs sie in einiger Beziehung einander nahe stehn. Bei dieser Gelegenheit habe ich *Nickeldraht* zum Glühlämpchen angewandt, und ihn einigemale durch

Digitized by Google

2 Stunden ununterbrochen glühend erhalten; allein weiter brachte ich es bisher damit nicht, bei aller angewandten Mühe, Vorsicht und Abänderung im Versuche.

Eben so wollte mir es nicht gelingen, *Stahldraht* ununterbrochen im Glühen zu erhalten, ich mochte dünne oder dickere Drähte (Claviersaiten) anwenden. Das Höchste, was ich damit bewirken konnte, war, daſs ich Stahldraht durch $1\frac{1}{2}$ Stunden im Glühen erhielt. Wie Chladni *) durch mehrere Tage ihn glühend zu erhalten, war ich nicht im Stande. *Messingdraht* glüht gar nicht fort; mehrmals glühend gemacht, wird er roth; denn das Zink verbrennt, und das Kupfer erscheint mit seiner ursprünglichen Farbe.

Aus Mangel eines tauglichen *Palladiumdrahts* kann ich dieses Metall zum Glühlämpchen nicht anwenden, um den Versuch Davy's *) zu wiederholen, welcher das Palladium wie das Platin in Weingeist- und Aetherdämpfe fortglühen sah.

*) Gilberts Annalen B. 61 S. 347.

Digitized by Google

Ueber das Vorkommen des Selens in Böhmen, vom Dr. Pleischl, Professor der allgemeinen und pharmaceutischen Chemie in Prag.

Folgenden Nachtrag zu meiner am 2. April 1821 mitgetheilten Notiz (s. dieses Jahrb. der Chemie und Physik B. 2. S. 344.) bin ich bisher den Chemikern schuldig geblieben.

Im Herbste 1819 kam Hr. Brem, Chemiker bei den fürstl. Auersperg'schen Bergwerksfabriken zu Lukawitz, nach Prag und besuchte mich im chemischen Laboratorium. Mit der Meisterarbeit des Hrn. Prof. Berzelius bekannt, hatte ich nichts Angelegentlicheres zu thun, als mich zu erkundigen, ob auch in den Schwefelsäurekammern zu Lukawitz ein Schlamm sich absetze, und von welcher Beschaffenheit dieser Schlamm sey. Hr. Brem bejahte das Vorkommen eines Schlammes, und sagte: er sey grau und nur sehr wenig gelblich, versprach auch, mir solchen Schlamm zur Untersuchung zu schicken. — Durch Berzelius Arbeit wurde mir nämlich das Resultat einiger Versuche, die ich noch bei Lebzeiten meines verehrten Lehrers Joseph v. Freyſsmuth im Jahr 1816, anstellte, klar und verständlich, und ich erkannte den rothen Körper, den jeder aufmerksame Beobachter bei der Salzsäurebereitung oft erscheinen sieht, für Selen. Es war nun durch Berzelius erwiesen, daſs dieser rothe Stoff aus der Schwefelsäure herrühre. Ich schloſs also: da die Schwefelsäure, welche zur Bereitung der Salzsäure angewendet wird, und welche diese

rothen Flocken (Selen) verursacht, an verschiedenen Orten aus Schwefelerzen bereitet wird, so müssen diese Schwefelerze wohl Selen enthalten.

Im Juli 1820 erhielt ich vom Hrn. Brem eine geringe Menge Schwefelschlamm aus den Kammern der Schwefelsäurefabrik zu Lukawitz. Er war grau und hatte nur einen schwachen Stich ins Röthliche. Bei der Untersuchung überzeugte ich mich von der Gegenwart des Selens in diesem Schlamm, benachrichtigte Hrn. Brem davon und ersuchte ihn im Anfange des Jahres 1821 recht dringend, mir eine gröſsere Menge von solchem Schwefelschlamm zu schicken.

Während dieser Zeit lieſs ich durch Hrn. Med. Dr. Jos. Köhler, damaligen Assistenten bei der Lehrschule der Chemie, Molybdänkies aus Schlaggenwald bearbeiten, wobei ich auch *Selen* fand; freilich nur sehr wenig, vielleicht aber nur deſswegen so wenig, weil bei der Arbeit nicht darauf geachtet wurde, indem die Darstellung der Molybdänsäure der Hauptzweck derselben war. Leider fand ich das Selen erst, nachdem die ganze Menge des Fossils bereits verarbeitet und zu einer genaueren Arbeit davon nichts mehr vorräthig war.

Diese Thatsachen bestimmten mich zu jener obenerwähnten brieflichen Nachricht, daſs ich den Chemikern bald mit Gewiſsheit sagen zu können hoffe, das Selenium sey ein *nicht seltener* Begleiter des Schwefels. Ich hoffte nämlich, bald wieder eine gröſsere Menge Molybdänkies zu einer

Digitized by Google

analytiſchen Arbeit zu erhalten; leider aber bisher vergebens.

Eben ſo glaube ich, daſs der Schwefel von Oeblarn ganz zuverläſsig Selen-haltig ſey; ich bemühte mich durch $1\frac{1}{2}$ Jahre ſolchen Schwefel zu bekommen, aber ebenfalls vergebens, weil die Gruben, die ihn lieferten, zugeworfen ſind, da dieſer Schwefel zu einer Zeit, wo das Selen noch nicht bekannt war, für arſenikhaltig erklärt und auſser Handel geſetzt wurde. Dieſes war um ſo leichter möglich, ja es war nothwendige Folge des damaligen Zuſtandes der Wiſſenſchaft, indem die Selenſäure, ganz ſo wie die Arſenik- und arſenige Säure durch Hydrothionſäure (Schwefelwaſſerſtoff) getrübt und ſchön citrongelb gefällt wird.

Ich glaube nach dem Vorausgeſchickten wohl mit Recht behaupten zu können, daſs ich das Selen an zwei Fundörtern in Böhmen zuerſt auffand, in dem Schlamme der Schwefelſäurekammern zu Lukawitz und in dem Molybdänkies von Schlaggenwald. — Daſs indeſs Hr. Profeſſor L. Gmelin in Heidelberg das Selen in dem Vitriolöl aus Graslitz in Böhmen beinahe zu gleicher Zeit mit mir, jedoch noch etwas früher, gefunden hat, iſt den Gelehrten aus Gilbert's Annalen B. 65. S. 206. hinlänglich bekannt.

Digitized by Google

Digitized by Google